

Ф І З И К А

УДК 532.781 – 785 – 548.1

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВЛЕННОГО ДИЭЛЕКТРИКА

В.Д.Александров, В.А.Постников, О.В.Соболь

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Зародышеобразование и кинетика массовой кристаллизации находятся под существенным влиянием термической предыстории расплавов, размерного эффекта и внешних воздействий [1-4]. В частности, влияние электромагнитных полей на кристаллизацию является предметом исследования большого числа экспериментальных и теоретических работ. Однако на сегодняшний день на многие вопросы в этой области нет однозначного ответа.

В данной работе приведены теоретические оценки влияния постоянного электрического поля на термодинамические и кинетические параметры кристаллизации переохлажденных расплавов диэлектриков.

Рассмотрим систему расплав-кристалл диэлектрика, расположенного в однородном постоянном электрическом поле с напряженностью $\vec{E}$ при постоянном внешнем давлении ($p = \text{const}$). Свободная энергия Гиббса i -ой массовой фазы в поле равна [5]

$$G_i(T, E) = G_i^0(T) + U_i(E) \quad (1)$$

где $G_i^0(T)$ – энергия Гиббса i -ой фазы в отсутствие поля, как функция от температуры T ; $U_i(E)$ – дополнительная энергия, обусловленная электризацией диэлектрика

$$U_i(E) = (\epsilon_0 \epsilon_i E^2 / 2) V \quad (2)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_i – диэлектрическая проницаемость i -ой фазы, V – объем.

Тогда разность энергий в твердой U_2 и жидкой U_1 фазах можно записать

$$U_2 - U_1 = \alpha E^2 \cdot V \quad (3)$$

где $\alpha = (\epsilon_0/2)(\epsilon_2 - \epsilon_1)$; $\alpha > 0$ при $\epsilon_2 > \epsilon_1$ и $\alpha < 0$ при $\epsilon_2 < \epsilon_1$.

Условие равновесия фаз при кристаллизации в электрическом поле $G_2^E(T, E) = G_1^E(T, E)$ с учетом (1) и (3) запишем в виде

$$G_2^0(T) = G_1^0(T) + \alpha E^2 \quad (4)$$

Дифференцируя уравнение (4) по E и учитывая, что $(\partial G_2^0 / \partial T)_{p, E} = S_2^0$; $(\partial G_1^0 / \partial T)_{p, T} = S_1^0$; $S_2^0 - S_1^0 = \Delta H^0 / T_L^0$ (где T_L^0 – температура плавления в отсутствие поля; S_1^0 и S_2^0 энтропии соответствующих фаз, ΔH^0 – разность энтальпий при фазовом превращении), получим

$$dT = (2\alpha T_L^0 V / \Delta H^0) E dE \quad (5)$$

Интегрируя (5) от T_L^0 при $E=0$ до T_L^E при $E \neq 0$, находим

$$T_L^E = T_L^0 (\Delta H^0 + \alpha E^2 V) / \Delta H^0 \quad (6)$$

Обозначив изменение энтальпии в поле

$$\Delta H^E = \Delta H^0 + \alpha E^2 V \quad (7)$$

получим зависимости температуры фазового превращения T_L^E и удельной теплоты превращения ΔH_L^E в электрическом поле:

$$T_L^E = T_L^0 (1 + \alpha' E^2 / L^0) \quad (8)$$

$$\text{и} \quad \Delta H_L^E = \Delta H_L^0 + \alpha' E^2 \quad (9)$$

где $\alpha' = \alpha \rho$, ρ – плотность вещества, ΔH_L^0 и ΔH_L^E – удельная теплота плавления без поля и в электрическом поле соответственно.

Проанализируем изменение удельной объемной свободной энергии Гиббса $\Delta q^E = \Delta G_V^E / V$ при образовании кристалла из расплава, находящегося в электрическом поле. Из выражений (1) и (3) следует, что

$$\Delta q^E = \Delta q^0 + \alpha E^2, \quad (10)$$

где Δq^0 – изменение удельной энергии при кристаллизации расплава в отсутствие электрического поля ($E=0$).

Величина Δq^0 связана с переохлаждением расплава ΔT^0 относительно температуры плавления T_L^0 :

$$\Delta q^0 = \rho \Delta H_L^0 \Delta T^0 / T_L^0. \quad (11)$$

В электрическом поле

$$\Delta q^E = \rho \Delta H_L^E \Delta T^E / T_L^E \quad (12)$$

Подставив в (12) выражение для T_L^E и ΔH_L^E из (8) и (9) с учетом (10), получим

$$\Delta q^E = \Delta q^0 \Delta T^E / \Delta T^0 \quad \text{или} \quad \Delta q^E = \frac{\rho \Delta H_L^0}{T_L^0} \Delta T^E \quad (13)$$

Из (10), (11) и (13) можно связать переохлаждения в поле ΔT^E и без поля ΔT^0 :

$$\Delta T^E = \Delta T^0 + \alpha E^2 T_L^0 / (\rho \Delta H_L^0). \quad (14)$$

Таким образом, предкристаллизационное переохлаждение расплава диэлектрика зависит от разности диэлектрической проницаемости $\Delta \epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$ твердой и жидкой фаз, а также от напряженности электрического поля.

Величины $\Delta q_v, T_L, \Delta H_L^0, \Delta T$ входят в выражения для вычисления критических размеров зародышей и работы их образования при кристаллизации. При образовании зародыша кристалла из расплава в электрическом поле изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G^E (\Delta G^E = G_S^E - G_L^E)$ можно представить в виде

$$\Delta G^E = \Delta G_V^E + \Delta G_F^E + \Delta G_D^E \quad (15)$$

Слагаемое ΔG_D^E , которое связано с дефектами и механическими напряжениями, в данной работе рассматривать не будем. «Объемная» составляющая $\Delta G_V^E = -\Delta q^E V$, где V – объем зародыша. «Поверхностная» составляющая $\Delta G_F^E = \sigma^E F$. Положим, что зародыш кубической формы ($F = 6l^2, V = l^3$) в отсутствии электрического поля изотропен и межфазное поверхностное натяжение всех граней одинаково.

Полевой эффект свяжем и с поверхностным натяжением

$$\sigma_{SL}^E = \sigma_{SL}^0 + \sigma^E \quad (16)$$

где σ_{SL}^0 – межфазное поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав в отсутствии поля, $\sigma^E = -p_0 E / a^2$ – энергия электризации единицы поверхности (p_0 – дипольный момент молекулы, a – период решетки) с предположением, что p_0 сонаправлен с E .

Тогда слагаемое ΔG_F^E в (15) можно представить в виде

$$\Delta G_F^E = \sigma_{SL}^E F = 6(\sigma_{SL}^0 - \frac{p_0}{a^2} E) l^2 \quad (17)$$

Окончательно изменение энергии Гиббса (15) при образовании кубического зародыша будет иметь следующий вид

$$\Delta G^E = -\Delta q^E l^3 + 6(\sigma_{SL}^0 - \frac{p_0}{a^2} E) l^2 \quad (18)$$

Из условия минимума $\partial(\Delta G^E) / \partial l |_{E=const} = 0$ будем иметь:

$$l_{\bar{e}} = \frac{4(\sigma_{SL}^0 - \frac{p_0}{a^2} E)}{\Delta q^E} \quad (19)$$

На рис.1 и рис.2 представлены графики зависимости изменения свободной энергии Гиббса от размера зародыша при кристаллизации воды с переохлаждением $\Delta T = 10$ К и фенола с переохлаждением $\Delta T = 20$ К в электрическом поле. Как видно из этих рисунков, для воды и фенола с увеличением напряженности электрического поля уменьшается работа образования критического зародыша $A_K^E = \Delta G_{max}^E$ и его размер l_k .

Оценка по формулам (7), (8) и (12) температур и теплот плавления и предкристаллизационных переохлаждений для различных диэлектриков, показывает, что лишь при напряженностях $E \approx 10^6 \div 10^7$ В/м происходят заметные изменения в этих величинах.

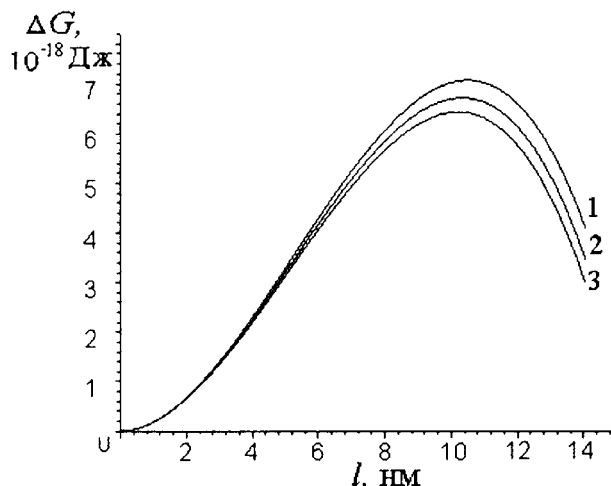


Рис.1. Зависимость работы образования зародыша льда от размеров без поля – 1 и в поле: 2 – 1,5 МВ/м, 3 – 3,0 МВ/м

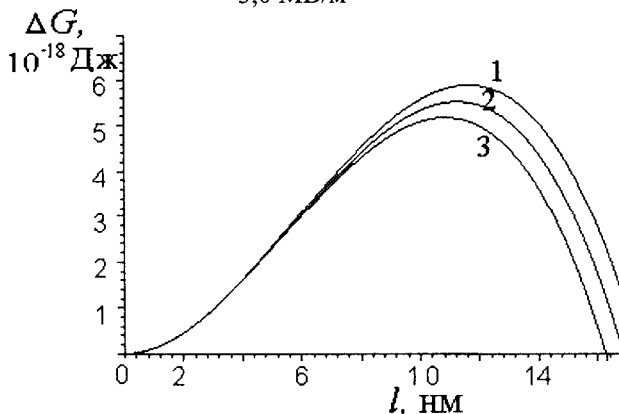


Рис.2. Зависимость работы образования зародыша фенола от размеров без поля – 1 и в поле: 2 – 10 МВ/м, 3 – 20 МВ/м

Проанализируем изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша в расплаве в постоянном электрическом поле E с учетом зависимости величины межфазного поверхностного натяжения σ_{SL} от размера зародыша. Зависимость $\sigma_{SL} = f(l)$ будем использовать в виде выражения, предложенного Толменом:

$$\sigma_{SL} = \sigma_0 \left(\frac{1}{1 + 2d/l} \right), \quad (20)$$

где σ_0 – поверхностное межфазное натяжение на плоской границе ($l \rightarrow \infty$), d – толщина межфазной границы. Выражение (20) является приближенным, однако для однокомпонентных систем при малых размерах частиц его применение имеет достаточное обоснование [6]. Таким образом, изменение величины ΔG^E при образовании кубического зародыша будет иметь следующий вид:

$$\Delta G^E = -\frac{\rho \cdot \Delta H_L^E \Delta T^E}{T_L^E} l^3 + 6\sigma_{SL}^E \frac{l^2}{1 + 2d/l}, \quad (21)$$

где σ_{SL}^E определяется по формуле (16); величины $T_L^E, \Delta H_L^E$ определяются через выражения (8) и (9) соответственно. Из условия минимума функции ΔG^E при $\Delta T^E = \text{const}$, $E = \text{const}$ получим выражения для критического размера зародыша:

$$l_{1,2}^* = (l_1/2) \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{\rho \cdot \Delta H_L^E d}{T_L^E \sigma_{SL}^E}} \right) - 2d, \quad (22)$$

где l_1 определяется из выражения (19). Второй корень (со знаком «-» в скобках) является отрицательным и поэтому не представляет интереса.

На рис.3 и рис.4 представлены графики зависимости величины изменения свободной энергии Гиббса, определяемой по формуле (21) соответственно для воды ($\Delta T^E = 10$ К, $d = 2a$, $a \approx 0,15$ нм – диаметр

молекулы) и фенола ($\Delta T = 20$ К, $d = 2a$, $a \approx 0,65$ нм) в отсутствии поля (кривая 1) и в полях разной напряженности (кривые 2 и 3).

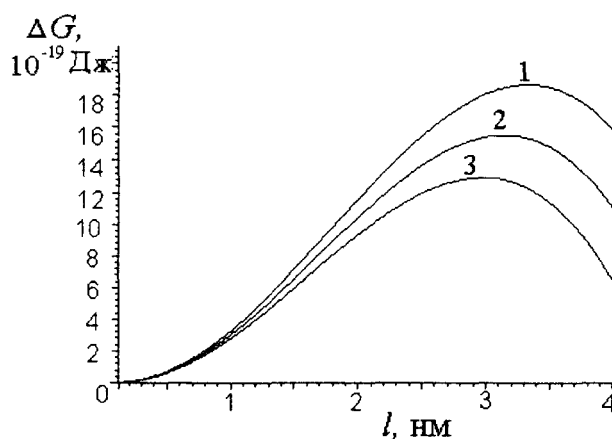


Рис.3. Зависимость ΔG от размера l зародыша льда с учетом зависимости $\sigma_{SL} = f(l)$ в отсутствии поля – 1 и в поле: 2 – 1,5 МВ/м, 3 – 3,0 МВ/м

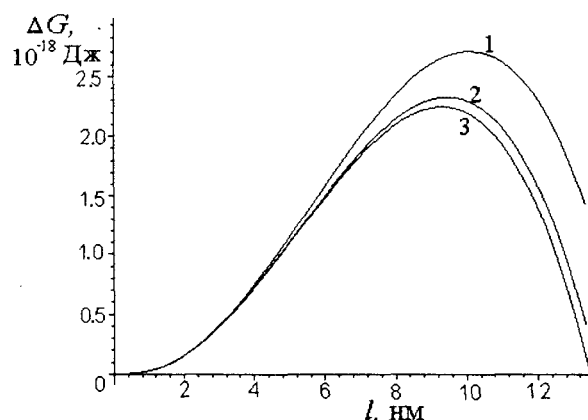


Рис.4. Зависимость ΔG от размера l зародыша фенола с учетом зависимости $\sigma_{SL} = f(l)$ в отсутствии поля – 1 и в поле: 2 – 10 МВ/м, 3 – 20 МВ/м

Как видно из рисунков, как для воды так и для фенола, учет зависимости $\sigma_{SL} = f(l)$ по формуле Толмена (20) приводит к заметному снижению величины барьера зародышеобразования ΔG , и к уменьшению критического размера зародыша l_k . Причем у воды снижение критического размера зародыша более значительно. Характер воздействия постоянного электрического поля на работу образования зародыша не изменился: наличие поля вызывает понижение энергетического барьера зародышеобразования.

Скорость зародышеобразования J определяется выражением

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + W_\eta}{kT}\right), \quad (23)$$

где J_0 – предэкспоненциальный фактор, W_η – энергия, связанная с преодолением молекулой барьера при перескоке из жидкой фазы на поверхность зародыша (обычно определяется, как энергия активации вязкого течения по уравнению Аррениуса). Введём величину $P = J/J_0$ и назовем её вероятностью образования зародыша при данном переохлаждении ΔT . Проведем оценку величины P при зародышеобразовании в постоянном электрическом поле. На рис. 5,а и рис. 6,а приведены расчетные зависимости $P(\Delta T)$ для воды и фенола соответственно с использованием выражения (18) для ΔG , а на рис.5,б и рис. 6,б для величины ΔG использовано выражение (21).

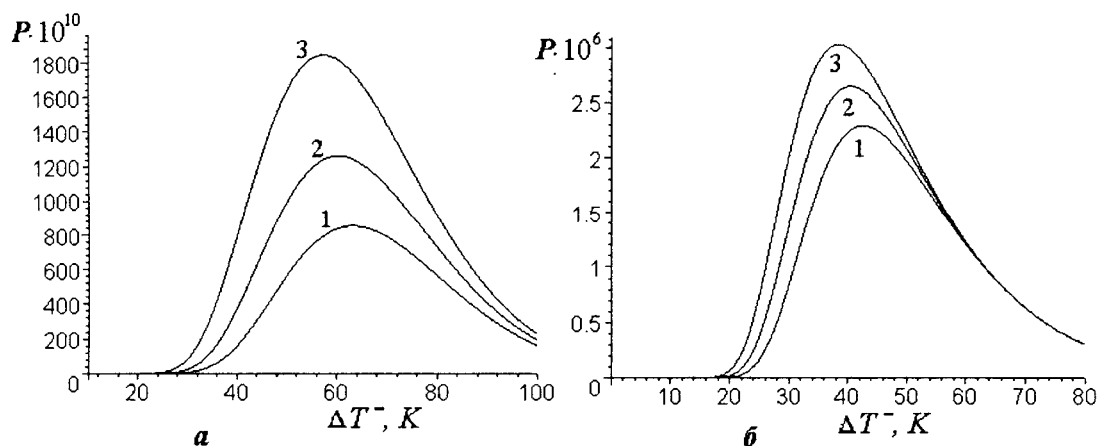


Рис.5. Зависимость вероятности P образования зародыша льда от переохлаждения в отсутствии поля – 1, в поле: 2 – 15 МВ/м, 3 – 30 МВ/м; построение проведено при: $\sigma_{SL}=\text{const}$ (а), с учетом зависимости $\sigma_{SL}=f(l)$ (б)

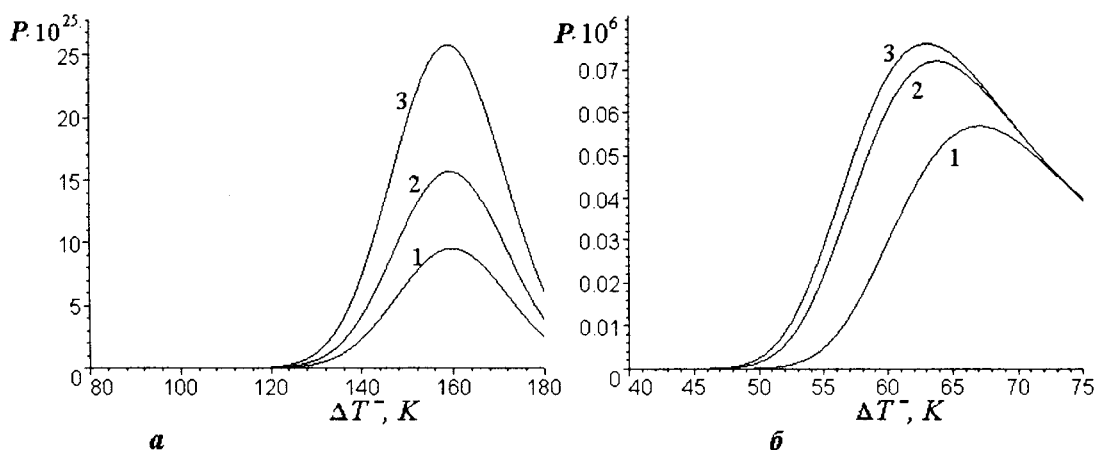


Рис.6. Зависимость вероятности P образования зародыша фенола от переохлаждения в отсутствии поля – 1, в поле: 2 – 10 МВ/м, 3 – 20 МВ/м; построение проведено при: $\sigma_{SL}=\text{const}$ (а), с учетом зависимости $\sigma_{SL}=f(l)$ (б)

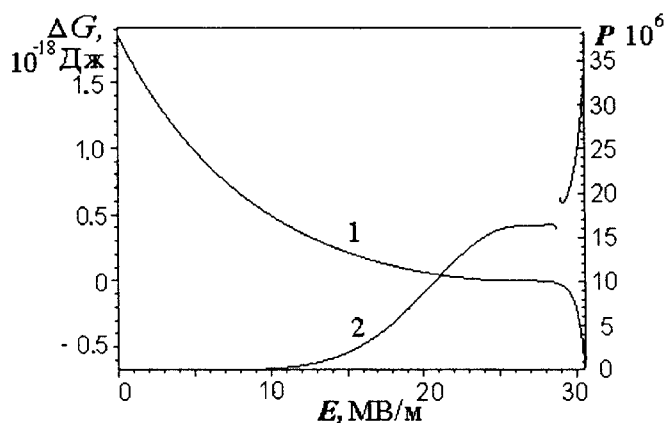


Рис.7. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании зародыша воды из переохлажденного расплава (1) и вероятности зародышеобразования P (2) от напряженности постоянного электрического поля E при $\Delta T = 10$ К

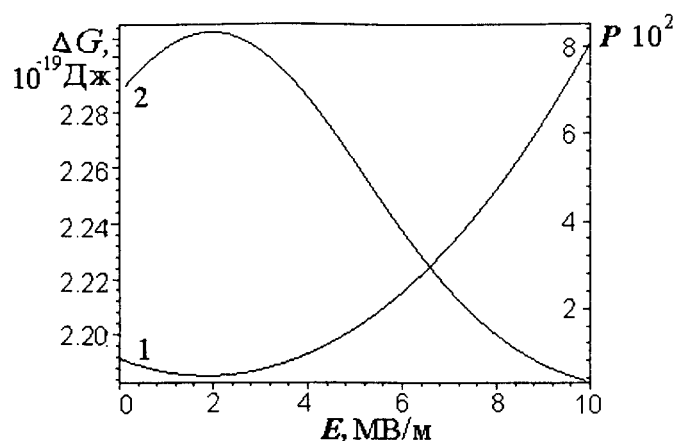


Рис.8. Изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании зародыша фенола из переохлажденного расплава (1) и вероятности зародышеобразования P (2) от напряженности постоянного электрического поля E при $\Delta T = 35$ К

Для воды и фенола учет зависимости $\sigma_{SL}=f(l)$ приводит к смещению максимума кривой к более низким переохлаждениям, а также к значительному увеличению вероятности зародышеобразования при данном переохлаждении

На рис.7 и рис.8 приведены расчетные зависимости $\Delta G(E)$ и $P(E)$. Характер этих зависимостей для фенола и воды несколько различается. Так, у фенола (рис.8) с увеличением E величина ΔG сперва уменьшается, а затем начинает неограниченно возрастать. У воды (рис.7) с ростом E величина ΔG падает и в полях ~ 20 МВ/м работа образования зародыша практически равна нулю. При напряженности $E \approx 30$ МВ/м на зависимости $\Delta G(E)$ появляется особенность, выражающаяся резким устремлением этой функции в область отрицательных значений. Эта же особенность при данном значении E проявляется и на кривой $P(E)$ (рис.7, кривая 2) в виде разрыва и неограниченного возрастания этой величины. Для фенола вероятность образования зародыша $P(E)$, начиная с ~ 2 МВ/м, монотонно спадает до нуля.

Выводы

Таким образом, проведя теоретическую оценку влияния постоянного электрического поля на термодинамические и кинетические параметры кристаллизации таких диэлектриков, как вода и фенол, можно сказать следующее:

- 1) пороговое значение напряженности, при котором на параметры кристаллизации будет оказываться сколь-нибудь заметное влияние, как для воды, так и для фенола лежит выше 10^6 В/м;
- 2) характер воздействия внешнего электрического поля на параметры кристаллизации имеет различия для воды и фенола; однако для того и другого вещества имеются определенные интервалы напряженности, в которых величины $\Delta G(E)$ уменьшаются, а величины P возрастают;
- 3) в зависимости от знака разности диэлектрических проницаемостей $\Delta\epsilon=\epsilon_2-\epsilon_1$ энтальпия плавления ΔH_L либо уменьшается ($\Delta\epsilon < 0$) либо увеличивается ($\Delta\epsilon > 0$). Поскольку действие электрического поля на дипольные молекулы является ориентирующим, то естественно ожидать влияние со стороны последнего на величину межфазного поверхностного натяжения, которое обусловлено внутренним (молекулярным) полем. Причем, судя по всему, это воздействие в целом должно уменьшать величину σ_{SL} ;
- 4) учет зависимости $\sigma_{SL}=f(l)$ (на примере воды и фенола) приводит к уменьшению работы образования зародыша ΔG_k и критического размера l_k . Максимум на зависимости вероятности зародышеобразования P для данного ΔT существенно увеличивается; характер же влияния электрического поля на данные параметры, по сравнению с расчетами, где $\sigma_{SL}=\text{const}$, не изменился.

РЕЗЮМЕ

Проведені теоретичні оцінки впливу постійного електричного поля на термодинамічні та кінетичні параметри кристалізації переоохолоджених розплавів діелектриків.

SUMMARY

It there have been organized the theoretical estimations of the constant electric field influence on the crystallization thermodynamic and kinetic parameters.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Брайнин М.И., Смоляк Б.М. Влияние электрического поля на работу образования новой фазы// Журн. физ. химии. –1980. – Т.54, №4. – С. 962-965.
2. Шевкунов С.В. Плавление кластеров молекул воды в сильном электрическом поле в условиях полярной стратосферы// Коллоидн. журн. – 2001.– Т.63, № 6.– С.747-754.
3. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации бензола // Украинский хим. журнал. – 2004. – Т.70, № 10. – С.98-103.
4. Александров В.Д., Постников В.А. Зависимость предкристаллизационного переохлаждения расплава висмута от массы образцов.// Письма в ЖТФ. – 2003.–Т.29, вып.7.– С.48-54.
5. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. – Киев: Вища школа, 1980. – 398 с.
6. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. – Т.45, №5. – С.300-305.

Надійшла до редакції 12.10.2005 р.

УДК:538.2

ДОМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ В ОКРЕСТНОСТИ
ОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Т.А. Полякова, А.И. Бажин

Вступление.

Хорошо известно, что в ультратонких магнитных пленках реориентационный фазовый переход (РФП) происходит между двумя критическими толщинами t_1 и t_2 . Критические толщины определяются величинами объемной и поверхностной констант анизотропии и намагниченностью насыщения и могут быть рассчитаны из условий: $K_{1ef}(t_1)=0$ и $K_{1ef}(t_2)=-2K_2(t_2)$, где $K_{1ef}=K_1-2\pi M_s^2$ – эффективная константа анизотропии, ренормированная к плотности магнитостатической энергии, K_1 и K_2 – первая и вторая константы анизотропии, M_s – намагниченность насыщения [1]. Соотношения, определяющие критические толщины t_1 и t_2 , были получены минимизацией энергии однородно намагниченной пленки, т.е. без учета влияния доменов. Однако эффект от вклада доменной энергии в полную энергию системы и, как следствие, влияние на условия перехода и критическую толщину ожидается очень значительным, потому что вблизи РФП размеры доменов сравнимы с толщиной пленки. Качественно в этом случае первая константа анизотропии не может быть ренормирована к магнитостатической энергии однородной перпендикулярно намагниченной пленки. Таким образом необходимо принять во внимание вклад доменной магнитостатической энергии в энергетический баланс, определяющий условия перехода.

Для применения ультратонких пленок очень важно получать домены с минимально возможными размерами. Когда толщина РФП приближается к размерам доменов, то последние резко уменьшаются [1-3]. В области РФП, в так называемой «серой зоне» [1], домены становятся оптически не наблюдаемы и зависимость их размеров от толщины пленки на сегодняшний день не изучена полностью. Анализ доменных размеров в зависимости от толщины пленки и магнитных параметров ультратонких Со-магнитных пленок был сделан в [4,5]. В частности, в [6] с использованием модели [6] было показано, что при увеличении толщины от 2 ML (монослоев) до толщины РФП (7-10 ML для Со-пленок) равновесный период полосовых доменов резко уменьшается от сантиметров до сотен нанометров. Однако в области толщин РФП модель [6] не может быть использована из-за расширения доменных стенок, вызванного понижением анизотропии. Для описания доменов в этой области мы предлагаем модифицированную модель промежуточных доменных структур, впервые предложенную в [7].

Эта статья сфокусирована на изучении зависимости от толщины периода доменов, которые имеют как плоскостной, так и внеплоскостной векторы намагниченности. Применяя для описания доменов при РФП модели синусоидальной и переходной доменных структур [7-9], мы рассчитываем их периоды и показываем, что линия фазовых переходов, разделяющая фазы «легкий конус» и «легкая плоскость» сдвигается из-за вклада доменов в полную энергию пленки. Также в рамках этих моделей мы рассчитываем минимальный период доменов.

1. Переходная и синусоидальная доменные структуры.

Реориентационный переход от фазы с перпендикулярной намагниченностью к плоскостной фазе управляется двумя зависящими от толщины константами: $K_{1ef}(t)$ and $K_2(t)$. Если константы анизотропии пленки удовлетворяют соотношениям $K_{1ef}<0$ и $K_2>0$, то существует фаза легкого конуса, и такая анизотропия благоприятствует появлению доменов, имеющих как перпендикулярную, так и планарную компоненты вектора намагниченности структур. Очевидно, периодические домены с внеплоскостной и плоскостной компонентами намагниченности могут уменьшить энергию системы в области РФП.

Мы описываем промежуточную доменную структуру (DS) пробной функцией

$$\sin \varphi(\xi) = \frac{M_z(\xi)}{M_s} = s \operatorname{Sn}\left(\frac{4K(s_2)}{p} \xi, s_2\right), \quad (1)$$

где φ – угол между вектором намагниченности и плоскостью пленки, ξ – координата, $s=\sin(\varphi_0)$, $K(s_2)$ – эллиптический интеграл, φ – угол между плоскостью пленки и вектором намагниченности, s_2 – параметр и $p=2D$ – период доменной структуры, D – ширина домена. Таким образом, функция (1) имеет 3 независимых параметра: первый – s , который определяет амплитуду нормальной компоненты намагниченности; второй – p – период доменной структуры и третий – s_2 – определяет толщину доменной стенки δ , которая может быть получена как $\delta/D=\pi/2K(s_2)$. Когда $s_2=0$, (1) описывает полосовые домены, разделенные бесконечными узкими стенками ($\delta=0$). Распределение намагниченности, подобное (1), но с $s=s_2$ было использовано в статье [9] для описания доменных структур в ультратонких пленках. Однако следует заметить, что распределение (1) с $s=s_2$ минимизирует функционал для энергии, включая только анизотропию и обменные члены [7]. Здесь мы считаем плотность полной поверхностной энергии переходной до-

менной структуры как функцию вышеупомянутых трех параметров, принимая во внимание первую и вторую константы анизотропии. Последнее очень важно для описания доменов вблизи РПП, поскольку в окрестности перехода $K_{\text{eff}} \approx 0$.

Обменная, анизотропная и зеемановская энергии рассчитываются как

$$E = Lt \int_0^D \left(A \left(\frac{d\varphi(\xi)}{d\xi} \right)^2 + K_1 \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi(\xi) \right) + K_2 \sin^4 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi(\xi) \right) - M_S H \cos(\varphi(\xi)) \right) d\xi, \quad (2)$$

где L – длина домена вдоль доменных стенок, t – толщина пленки, A – обменная константа, K_1 и K_2 – константы анизотропии, а H – приложенное планарное поле.

Подставляя (1) в (2) можно посчитать плотность обменной и анизотропной энергий для такого распределения намагниченности пленки:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{ex}}(s, s_2, y)}{2\pi M_S^2 l_{\text{ex}}} &= \frac{2xs^2}{y^2} K(s_2) \int_0^{2K(s_2)} \frac{Cn^2(u, s_2) Dn^2(u, s_2)}{1 - s^2 Sn^2(u, s_2)} du, \\ \frac{E_{\text{an}}(s, s_2)}{2\pi M_S^2 l_{\text{ex}}} &= Q_1 x \left(1 - \frac{s^2}{s_2} + \frac{s^2 E(am(2K(s_2), s_2), s_2)}{2s_2 K(s_2)} \right) + \\ &+ Q_2 x \frac{(3s^2 s_2 - s^4(1 + s_2)) E(am(2K(s_2), s_2), s_2) + (-6s^2 s_2 + 3s_2^2 + s^4(2 + s_2)) K(s_2)}{3s_2^2 K(s_2)}, \end{aligned} \quad (3a, b)$$

где $y = D/l_{\text{ex}}$, $x = t/l_{\text{ex}}$, $l_{\text{ex}} = (A/2\pi M_S^2)^{1/2}$ – обменная длина, и $Q_1 = K_1/2\pi M_S^2$, $Q_2 = K_2/2\pi M_S^2$. Заметим, что энергия анизотропии (3b) не зависит от доменного полупериода, и в дальнейшем это проявляется в независимости равновесного периода от факторов анизотропии. Магнитостатическая энергия может быть посчитана путем, подобным [7, 9, 10], и может быть описана в форме:

$$\frac{E_m(s, s_2, y)}{2\pi M_S^2 l_{\text{ex}}} = \frac{4\pi y s^2}{s_2 K^2(s_2)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q(s_2)^{2n+1} (1 - \text{Exp}(-\pi(2n+1)x/y))}{(2n+1)(1 - q(s_2)^{2n+1})^2}, \quad (4)$$

где

$$q(s_2) = \text{Exp} \left(-\frac{\pi K(\sqrt{1-s_2})}{K(s_2)} \right).$$

Таким образом, в нулевом приложенном поле плотность полной энергии переходных доменных структур – это сумма (3a), (3b) и (4).

В предельном случае $s_2 \rightarrow 0$ распределение вектора намагниченности становится $\varphi(\xi) = \varphi_0 \sin(\pi\xi/D)$ и переходная доменная структура трансформируется в синусоидальную с тем же периодом. В этом пределе для $\varphi_0 \ll 1$ из (3) и (4) плотность полной энергии синусоидальной доменной структуры может быть рассчитана как

$$\frac{E_{\text{sin}}}{2\pi M_S^2 l_{\text{ex}}} = x \left(\frac{\pi^2 \varphi_0^2}{2y^2} + Q_1 + Q_2 - \frac{\varphi_0^2}{2} (Q_1 + 2Q_2) - 2h \left(1 - \frac{\varphi_0^2}{4} \right) \right) + \frac{y \varphi_0^2}{2\pi} \left(1 - \text{Exp} \left(-\frac{\pi x}{y} \right) \right), \quad (5)$$

где $h = H/4\pi M_S$ – нормированная напряженность магнитного поля, приложенного параллельно плоскости пленки. Первые три члена в (5) – это обменная, анизотропная и зеемановская энергии соответственно. Последнее слагаемое в (5) представляет собой магнитостатическую энергию. Минимизируя (5) по y , можно найти равновесный период синусоидальной доменной структуры как функцию толщины пленки. Минимизация (5) дает уравнение:

$$y^3 - 2\pi^3 x - y^2 \text{Exp} \left(-\frac{\pi x}{y} \right) (y + \pi x) = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) подобно полученному ранее в [9, 10]. На рис.1 рассчитанный из (6) минимальный равновесный полупериод y изображен как функция приведенной толщины. Здесь сплошная кривая представляет собой численное решение (6).

Из рис.1 видно, что в интересующей области толщин ($0.2 < x < 1$ для пленок кобальта $l_{\text{ex}} \approx 3.2 \text{ nm}$) $x/y \ll 1$ и, следовательно, в (6) экспоненциальная функция может быть разложена в степенной ряд. Это дает простое приближение для зависимости равновесного полупериода синусоидальной доменной структуры от толщины:

$$y = \frac{D}{l_{\text{ex}}} = \frac{4\pi}{x}. \quad (7)$$

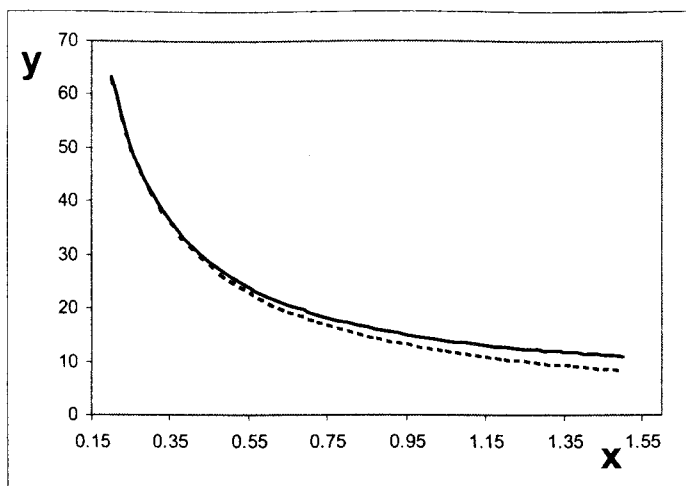


Рис.1. Зависимость минимального равновесного размера домена синусоидальной доменной структуры от нормированной толщины пленки. Сплошная кривая – численное решение уравнения (6), пунктирная – приближенное решение, даваемое (7).

На рис.1 приближенное решение (7) представлено пунктирной кривой. Из (6) можно получить период домена в единицах длины: $p=2D=8\pi l_{ex}^2/t$. Таким образом, период синусоидальной доменной структуры уменьшается с толщиной пленки как t^{-1} . Равновесный период не зависит от амплитуды φ_0 и констант анизотропии пленки. Полевая зависимость равновесной амплитуды синусоидальной доменной структуры может быть рассчитана минимизацией (5) относительно φ_0 . Это позволит найти напряженность критического планарного магнитного поля h_{cr} , при которой $\varphi_0(h_{cr})=0$, что означает ориентацию намагниченности в плоскости пленки. Величина h_{cr} будет рассчитана ниже.

Теперь обратимся к нахождению условий РФП с учетом влияния синусоидальной доменной структуры. Как следует из (5), различие между энергиями синусоидальной доменной структуры и однородной плоской фазы есть

$$\frac{\Delta E}{2\pi M_s^2 l_{ex}} = \pi^2 \varphi_0^2 \frac{x}{2y^2} - x \frac{\varphi_0^2}{2} (Q_1 + 2Q_2) + \frac{y\varphi_0^2}{2\pi} \left(1 - \text{Exp}\left(-\frac{\pi x}{y}\right) \right) + \frac{xh}{2} \varphi_0^2. \quad (8)$$

Синусоидальная доменная структура появляется, если это ведет к уменьшению энергии системы, т.е. когда $\Delta E = E_{sin} - E_{in-pl} < 0$. Из последнего неравенства, используя (7), можно получить условие существования синусоидальной доменной структуры в форме

$$Q_{1ef}(x) + 2Q_2 \geq h + \frac{x^2}{16}, \quad (9)$$

где $Q_{1ef}=Q_1-1$ и $Q_{1ef}(x) = \frac{K_{1b}}{2\pi M_s^2} - 1 + \frac{K_{1s}}{xl_{ex}\pi M_s^2}$, K_{1b} и K_{1s} – первая объемная и первая поверхностная кон-

станты анизотропии соответственно. Итак, условие (9) определяет кривую равновесия между доменной фазой легкого конуса и однородной плоскостной фазой. Как известно, граница между однородной фазой легкого конуса и плоскостной фазой определяется из $Q_{1ef}+2Q_2=0$ [1]. Замечательно, что уравнение (9) может быть получено двумя путями. Первый был описан выше. Второй – посредством минимизации (5) относительно φ_0 при условии $\varphi_0(h_{cr})=0$. Таким образом, описывая переходы в синусоидальных доменных структурах, можно применять условие (9) в двух случаях: 1) при постоянном приложенном поле рассчитать линии перехода между доменной и однородной плоскостной фазами для переходов, индуцированных изменениями константы анизотропии (зависящей от толщины и анизотропии пленки); 2) при постоянных факторах анизотропии уравнение (9) определяет линию переходов, индуцированных планарным полем. В первом случае толщина или температура переходов может быть рассчитана по (Q_{1ef}, Q_2) – фазовой диаграмме, если известны зависимости K_1 и K_2 от толщины или температуры пленки (см. рис.2). Вторым случаем иллюстрируется на рис.3 полевой зависимостью равновесной амплитуды (перпендикулярной компоненты намагниченности внутри доменов) при постоянных величинах констант анизотропии и периода домена. Кривые, представленные на рис.3, были рассчитаны путем минимизации полной энергии синусоидальной ДС (8) относительно амплитуды φ_0 . Таким образом, с увеличением планарного магнитного поля до критической величины амплитуда синусоидальной ДС обращается в ноль и происходит переход к однородной фазе с намагниченностью в плоскости пленки.

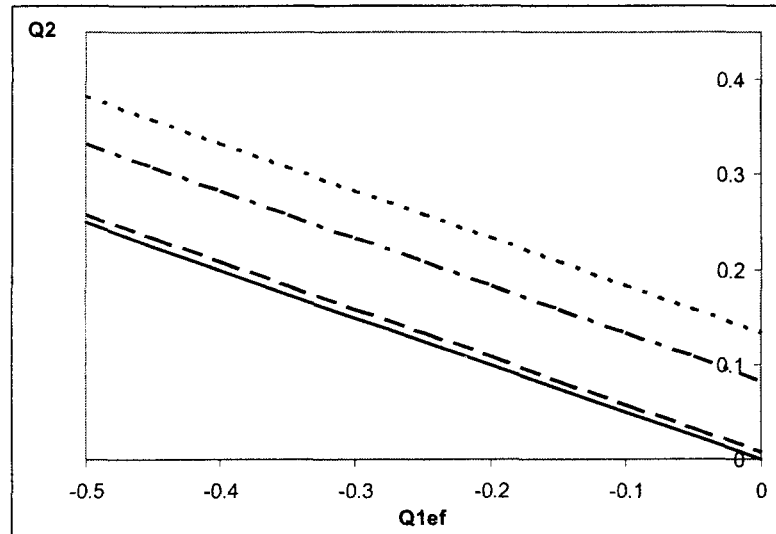


Рис.2. Фазовая диаграмма ультратонкой пленки с толщиной $x=0.5$. Сплошная линия – линия фазовых переходов, определяемая условием $Q_{1ef} = -2Q_2$. Кривые фазовых переходов, индуцированных планарным магнитным полем, от синусоидальной ДС к плоскостной фазе: для $h=0.25$ – линия из точек, для $h=0.15$ – штрихпунктирная линия и для $h=0$ – пунктирная линия.

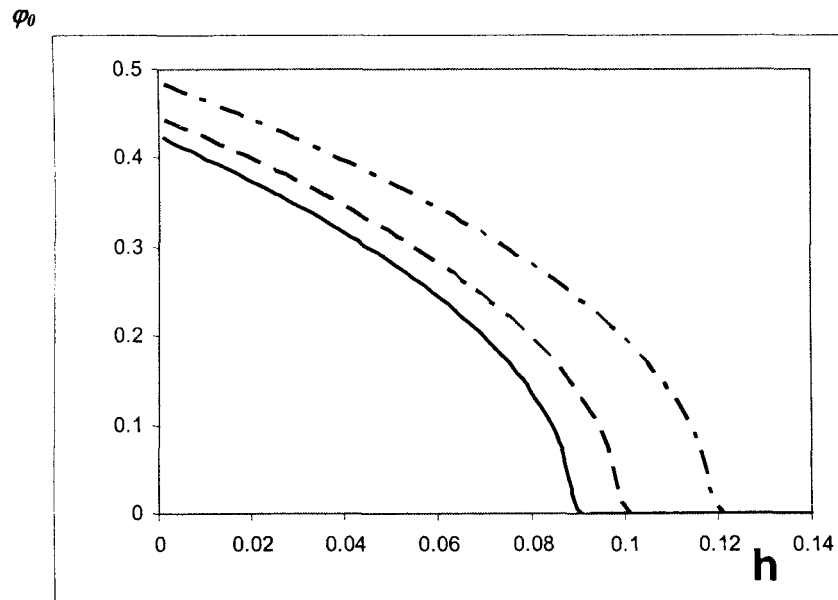


Рис.3. Зависимость амплитуды синусоидальной ДС от нормированной напряженности магнитного поля для различных факторов качества пленки: $Q_{1ef} = -0.01$ – штрихпунктирная кривая, $Q_{1ef} = -0.03$ – пунктирная и для $Q_{1ef} = -0.04$ – сплошная при $Q_2=0.06$, $y=70$ и $x=0.5$.

Из рис.2 можно увидеть смещение линии перехода, разделяющей фазу «легкий конус» и плоскостную фазу, которое возникает из-за влияния доменной структуры даже в случае отсутствия внешнего магнитного поля. В случае, когда вторая константа анизотропии не зависит от толщины пленки, соответствующее смещение второй критической толщины может быть легко рассчитано из условия (9) и $Q_{1ef}(t_2) = -2Q_2$ как

$$\Delta t = t_2 - t_2^* \approx \frac{t_2^4}{16l_{ex}^2 t_0}, \quad (10)$$

где $t_0 = K_{1S}/\pi M_S^2$. Итак, в присутствии синусоидальных доменов реориентационный переход в плоскостную фазу имеет место при новой критической толщине $t_2^* < t_2$. Качественно это смещение может быть объяснено понижением энергии фазы легкого конуса благодаря существованию синусоидальных доменов. В нулевом приложенном поле переход между доменной и однородной фазами – это переход первого порядка, который может сопровождаться гистерезисом. Таким образом, если $Q_2 \geq 0$ и $Q_{1ef} < 0$, то имеет место вызванный существованием синусоидальных доменов сдвиг критической толщины, определяющей пере-

ход от фазы легкого конуса к плоскостной фазе. Как это видно из рис.2, величина сдвига увеличивается с ростом приложенного планарного магнитного поля.

2. Эволюция доменов к структуре с минимальным периодом.

Минимальный период доменов в ультратонких пленках и его зависимость от толщины пленки имеют большой интерес для создания устройств с высокой плотностью записи информации. Известно, что причиной уменьшения периода доменов является необходимость уменьшения магнитостатической энергии. Но в окрестности РФП перпендикулярная компонента намагниченности пленки уменьшается, поэтому уменьшается и магнитостатическая энергия. Это значит, что эффективные магнитные силы ($f_m = dE_m/d\xi$) становятся слишком маленькими, чтобы обеспечить уменьшение доменного периода. Вот почему синусоидальная доменная структура, переводящая перпендикулярно намагниченные домены в плоскостные, может быть рассмотрена как структура с минимальным периодом. Чтобы проиллюстрировать это, мы на рис.3 изобразили нормированные доменные периоды для перпендикулярно намагниченных страйпов и синусоидальных доменов как функцию толщины пленки. Минимизируя энергию (3) – (4) относительно y , мы рассчитываем период в переходной доменной структуре как функцию Q_1 при $Q_2 = \text{const}$ и при фиксированных параметрах s и s_2 , которые определяют ширину доменной стенки. На рис.4 мы сравниваем эти расчеты с периодом синусоидальных доменов, рассчитанным из (6). Легко увидеть из рис.4, что период синусоидальной доменной структуры меньше, чем страйпов с нулевой толщиной стенки ($\delta=0$) и переходных доменов с конечным значением δ . Особенно большое различие в периодах синусоидальных доменов и страйпов найдено для наиболее тонких пленок. Заметим, что равновесные периоды переходной и синусоидальной доменных структур не зависят от констант анизотропии.

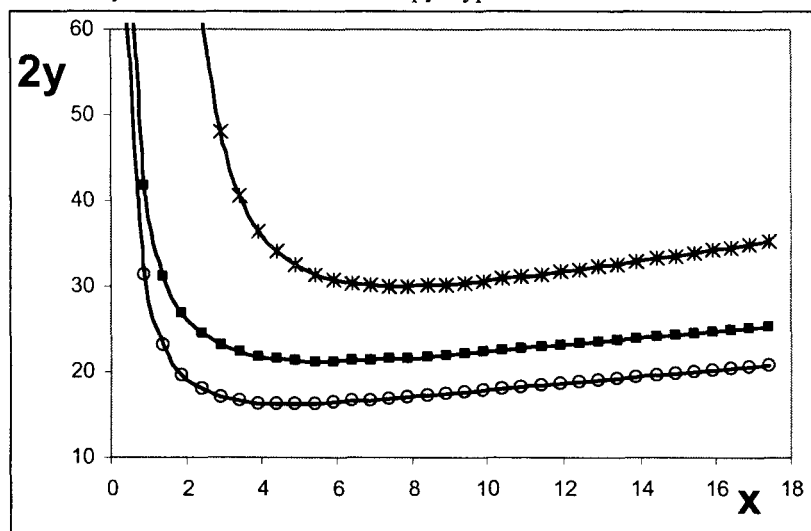


Рис.4. Нормированный период страйп- доменов $2y = P/l_{ex}$ с нулевой шириной стенки (кривая со звездочками), период переходной ДС для $s_2=0.999999$ (соответствующий параметр ширины стенки $\delta/D=0.19$) и $s=0.9$ (кривая с квадратами) и период синусоидальной ДС (кривая с кружочками) как функции толщины пленки t/l_{ex} .

Сравним рассчитанные периоды доменных структур с имеющимися экспериментальными результатами. Рассчитанные в соответствии с (5) и (6) периоды синусоидальной структуры и измеренные периоды доменов в ультратонких пленках в окрестности РФП показаны в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение рассчитанных и экспериментальных периодов ДС в пленках различных составов

Толщина пленки	Измеренный период	Рассчитанный период	Состав пленки	Ссылки
$t_1 = 30$ нм	90 нм	97.5 нм	Co-Cr/Si(111)	[11]
$t_1 = 40$ нм	60 – 90 нм	60.4 нм	FePd/MgO(001)	[10]
$t_1 = 0.6$ нм (3 ML)	1 – 2 мкм	432 нм	Co/Au(111)	[12]
$t_1 = 1.63$ нм	< 0.5 мкм	164 нм	Co/Au	[13]

Таким образом, принимая во внимание погрешности в измерении периодов доменных структур и определении магнитных параметров пленок, а также и возможные неравновесные состояния доменных структур во время измерений, можно сделать заключение, что имеет место удовлетворительное согласие между проведенными расчетами и данными экспериментов.

Выводы

В ультратонком пределе ($t < l_{ex}$) период синусоидальной структуры значительно меньше, чем период полосовых доменов с перпендикулярной намагниченностью. Период переходных доменных структур лежит между периодом страйпов, разделенных бесконечно узкими стенками, и периодом синусоидальной доменной структуры (рис.4). В окрестности реориентационного фазового перехода между двумя критическими толщинами t_1 и t_2 минимальный доменный период может быть описан простым выражением (7), что удовлетворительно согласуется с данными экспериментов. Появляющаяся в окрестности перехода синусоидальная доменная структура приводит к смещению границы, разделяющей фазы неоднородный легкий конус и легкая плоскость, в сравнении с кривой фазового равновесия однородных фаз. Индуцированный увеличением толщины пленки фазовый переход к однородной плоскостной фазе происходит путем уменьшения амплитуды синусоидальной ДС (рис.3) при толщине меньшей, чем вторая критическая толщина.

РЕЗЮМЕ

Описуються доменні структури в ультратонких магнітних плівках, у яких із ростом товщини плівки відбувається орієнтаційний фазовий перехід від фази з легкою віссю, орієнтованою перпендикулярно площині плівки, до фази «легка площина». Враховуючи першу (K_1) і другу (K_2) константи анізотропії розраховуються повні енергії та періоди доменних структур, які мають як площинну, так і перпендикулярну компоненти намагніченості. Показується, що вплив синусоїдних доменів приводить до зсуву кривих фазової рівноваги. Отримано аналітичну залежність, що означає величину зсуву критичної товщини орієнтаційного фазового переходу та показано, що поблизу переходу період доменної структури обернено пропорційний товщині плівки.

SUMMARY

We describe domain structures in ultrathin magnetic films in which the reorientation phase transition from the easy axis to easy plane takes place as the film thickness increases. The total energies of domain structures with the both perpendicular and in-plane components of the magnetization vector are calculated taking into account the first (K_1) and second (K_2) anisotropy constants. It is shown that the sinusoidal domain structure shifts the phase equilibrium lines determining the boundaries between the easy-cone and easy-plane phases. The shift of the critical thickness of the reorientation phase transition was analytically found as a function of the film magnetic parameters. It was shown that in the vicinity of the transition the domain period is inversely proportional to the film thickness.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Oepen H.P., Speckmann M., Millev Y., and Kirschner J. Unified approach to thickness-driven magnetic reorientation transitions // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **55**. – P.2752-55.
2. Speckmann M., Oepen H.P., and Ibach H. Magnetic Domain Structures in Ultrathin Co/Au(111): On the Influence of Film Morphology // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – **55**. – P.2035-38.
3. Kisielewski M., Maziewski A., Zablotskii V., Polyakova T., Garcia J. M., Wawro A. and Baczewski L. T. Drastic changes of the domain size in an ultrathin magnetic film // *J. Appl. Phys.* – 2003. – **93**. – P.6966-68.
4. Kisielewski M., Maziewski A., Polyakova T., and Zablotskii V. Wide-scale evolution of magnetization distribution in ultrathin films // *Phys. Rev. B.* – 2004. – **69**. – P.184419-1-(7).
5. Maziewski A., Zablotskii V., Kisielewski M. Analysis of Magnetic Domain Sizes in Ultrathin Ferromagnetic Films // *Phys. Status Solidi (a)*. – 2002. – **189**, (3). – P.1001-1005.
6. Kooy C. and Enz U. Experimental and theoretical study of the domain configurations in thin layer BaFe₁₂O₁₉ // *Philips. Res. Repts.* – 1960. – **15**. – P.7-29.
7. Kaczer J., Zeleny M., and Suda P. Transitional periodic domain structure in thin films of magnetically uniaxial materials // *Czech. J. Phys. B.* – 1963. – **13**. – P.579-85.
8. Yafet Y. and Gyorgy E.M. Ferromagnetic strip domains in an atomic monolayer // *Phys. Rev. B.* – 1998. – **38**. – P. 9145-9151.
9. Sukstanskii A.L., Primak K.I. Domain structure in an ultrathin ferromagnetic film // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – **169**. – P.31-38.
10. Marty A., Samson Y., Gilles B. et al. Weak-stripe magnetic domain evolution with an in-plane field in epitaxial FePd thin films: Model versus experimental results // *J. Appl. Phys.* – 2000. – **87**. – P.5472-74.
11. Kusinski G.J., Krishnan K.M., Thomas G., Nelson E.C. Domain structures and temperature-dependent spin reorientation transitions in c-axis oriented Co-Cr thin films // *J. Appl. Phys.* – 2000. – **87**. – P.6376-78.
12. Allenspach R., Stampanoni M. and Bischof A. Magnetic domains in thin epitaxial Co/Au(111) films // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – **65**. – P.3344-47.
13. Kisielewski M., Kurant Z., Maziewski A., Tekielak M., Spiridis N., Korecki J. Magnetic Domains and Anisotropy in Ultrathin Au/Co/Au Wedges Deposited on Mica Substrates // *Phys. Status Solidi (a)*. – 2002. – **189**. – P.929-933.

Надійшла до редакції 21.06.2005 р.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО Nb₃Al

В.Ф. Русаков, С.В. Васильев*, В.В. Чабаненко*, А. Шевчик**, М. Гутовска**, Г. Шимчак**, Б.Н. Кодесс***

*Физико-технический институт НАНУ, г. Донецк

**Институт физики Польской академии наук, г. Варшава

***ВНИИМС, г. Москва

В работе, на основе экспериментальных измерений теплоемкости Nb₃Al, в широком интервале температур и магнитных полей $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ определена температура Дебая, коэффициент при линейном члене, определяющий электронный вклад в теплоемкость, ширина щели и другие параметры сверхпроводника.

Введение

Результаты измерения теплоемкости при низких температурах позволяют определить некоторые характеристики сверхпроводника (например, энергетическую щель Δ , температуру Дебая θ , коэффициент при линейном члене в электронной теплоемкости γ и др.) Теплоемкость кристалла в нормальном состоянии при низких температурах может быть записана в виде:

$$C_n = \gamma_0 T + \alpha T^3 \quad (1)$$

где первое слагаемое определяет электронный, а второе – решеточный вклад в теплоемкость. Величина

γ_0 определяется плотностью электронных состояний, $\alpha = \frac{12\pi^2}{5} R \left(\frac{1}{\theta} \right)^3$, где R – универсальная газовая

постоянная, θ – температура Дебая [1,2]. При более высоких температурах дебаевское приближение может оказаться недостаточным для описания фононного вклада в теплоемкость и тогда необходимо учитывать члены более высокого порядка по температуре ($\sim T^5, \sim T^7$ и т.д.)

Обычно строят график зависимости $C_n(T)/T$ от T^2 и по углу наклона прямой определяют α , а по величине отрезка отсекаемого на оси $C_n(T)/T$ – величину γ_0 .

При переходе в сверхпроводящее состояние теплоемкость испытывает скачок, увеличиваясь в сверхпроводящем состоянии по сравнению со значением в нормальном состоянии, и затем убывает с дальнейшим понижением температуры. При произвольной температуре электронная теплоемкость сверхпроводящего состояния, в пределе слабой связи ($T_c \ll \theta$), выражается через модифицированные функции Бесселя второго порядка [3], а при температурах достаточно далеких от T_c , описывается экспоненциальной зависимостью, которая однозначно свидетельствует о существовании щели в спектре электронных возбуждений. В модели с двумя щелями [3], когда щель в d – зоне больше, чем щель в s – зоне, зависимость теплоемкости от температуры имеет более сложный характер. Измерения, проведенные для алюминия при сверхнизких температурах, дали отклонения от простого экспоненциального закона, что возможно обусловлено анизотропией энергетической щели.

Строго говоря, экспоненциальная зависимость описывает только электронный вклад в теплоемкость сверхпроводника, однако решеточный вклад в теплоемкость при низких температурах (который по-прежнему предполагается пропорциональным T^3) мал и зачастую им можно пренебречь, или по измерениям в нормальном состоянии определить α и из полной теплоемкости сверхпроводника вычесть решеточную часть, определив электронную теплоемкость.

При наложении магнитного поля теплоемкость начинает зависеть от величины приложенного магнитного поля. Физическая природа этой зависимости была изучена в работах [2,4,5]. В работе [5] было высказано предположение, что доминирующий вклад в полевую зависимость теплоемкости вносят квази-частичные возбуждения вне вихревого ядра. В работе [6] исследовалась полевая зависимость теплоемкости в UPt₃. В работах [7-8] было изучено влияние зависимости теплоемкости от магнитного поля на устойчивость критического состояния сверхпроводника и величину скачков магнитного потока.

В работе [9] молярная теплоемкость Mg¹¹B₂ была измерена в широком диапазоне температур (от 1 до 50 К) в магнитных полях до 9 Т.

По результатам измерений авторы определили температуру Дебая, коэффициент γ_0 , определяющий электронный вклад в нормальном состоянии, а также оценили параметр электрон-фононного взаимодействия. Авторы [9] сделали вывод о существовании в изучаемом материале второй щели в спектре электронных возбуждений, которая примерно в 4 раза меньше основной щели.

В данной работе представлены результаты измерения теплоемкости Nb_3Al , которые использованы для определения различных параметров изучаемого материала.

Эксперимент

Молярная теплоемкость сверхпроводящего Nb_3Al измерялась релаксационным методом, на PPMS системе, произведенной фирмой Quantum Design. На этой аппаратуре теплоемкость определяется решением уравнения для теплового потока, записанного, в так называемой, двухвременной модели. В этой модели предполагается, что тепловой поток определяется двумя временными константами: временами релаксации калориметр – окружающая среда и калориметр – образец.

Измерения проводились в температурном интервале от 3 К до 30 К при фиксированных значениях внешнего магнитного поля от 0 до 9 Тл (рис. 1). Максимальное значение внешнего магнитного поля определялось возможностями используемой аппаратуры. Направление магнитного поля было коллинеарно потоку тепла.

Результаты

Из рис.1 видно, что при понижении температуры наблюдается фазовый переход, который является переходом из нормального в сверхпроводящее состояние (верхняя вставка на рис.1 дает увеличенное изображение).

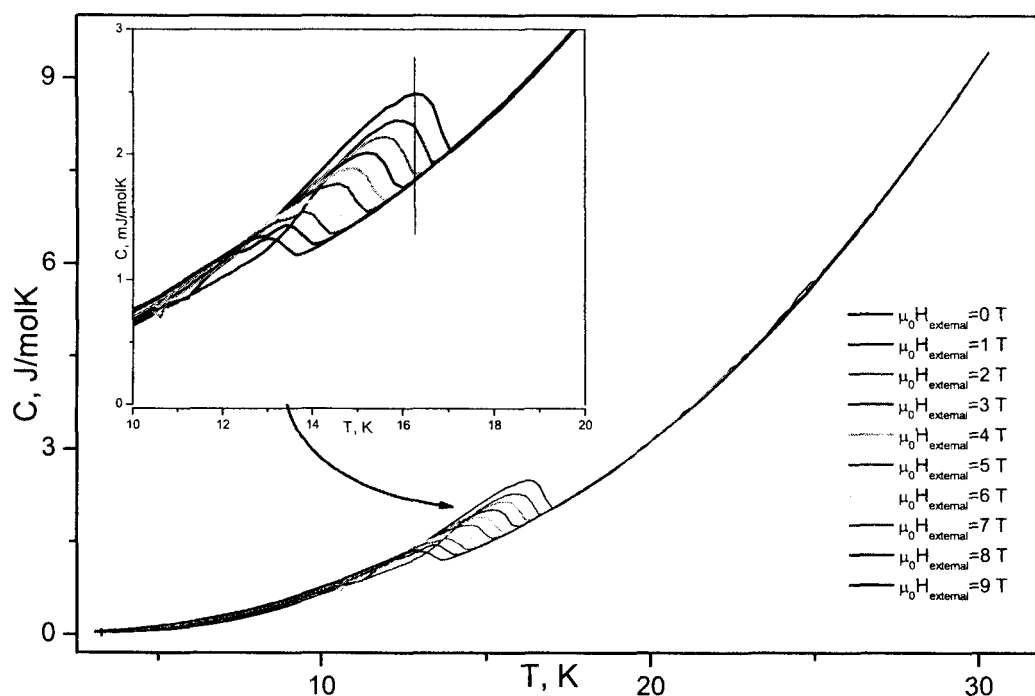


Рис.1. Температурная зависимость молярной теплоемкости Nb_3Al при различных значениях магнитных полей

С ростом поля от 0 до 9 Т температура понижается примерно на 3,8 К. Зависимость верхнего критического поля от температуры имеет практически линейный характер. В области высоких температур ($T > T_c$, где T_c – температура сверхпроводящего перехода) молярная теплоемкость имеет вид (1). Используя метод наименьших квадратов для обработки экспериментальных результатов, найдем значения параметров γ_0 и α , входящих в формулу (1) [см. таблицу 1].

PARAMETERS	Value	Error
$\gamma_0, \text{mJ/molK}^2$ $\underline{\underline{\gamma_0 T + \alpha T^3}}$	33.0	0.1
$\alpha, \text{mJ/molK}^4$ $\gamma_0 T + \underline{\underline{\alpha T^3}}$	0.31	0.02
$\gamma, \text{mJ/molK}^2 \text{T}^\chi$ $\underline{\underline{\gamma B^\chi T + a(B) \text{Exp}\left(-\frac{\Delta(B)}{T}\right)}}$	3.4	0.7
χ $\underline{\underline{\gamma B^\chi T + a(B) \text{Exp}\left(-\frac{\Delta(B)}{T}\right)}}$	0.7	0.1
$a(B=0\text{T}), \text{J/molK}$ $\gamma B^\chi T + \underline{\underline{a(B) \text{Exp}\left(-\frac{\Delta(B)}{T}\right)}}$	14.6	0.7
$a(B=9\text{T}), \text{J/molK}$ $\gamma B^\chi T + \underline{\underline{a(B) \text{Exp}\left(-\frac{\Delta(B)}{T}\right)}}$	4.5	0.1
$\Delta(B=0\text{T}), \text{K}$ $\gamma B^\chi T + a(B) \text{Exp}\left(-\frac{\Delta(B)}{\underline{\underline{T}}}\right)$	39	1
$\Delta(B=9\text{T}), \text{K}$ $\gamma B^\chi T + a(B) \text{Exp}\left(-\frac{\Delta(B)}{\underline{\underline{T}}}\right)$	27.0	0.4

По полученному значению α найдем температуру Дебая

$$\theta = \left[\frac{12\pi^4}{5} \cdot \frac{R}{\alpha} \right]^{1/3} = (184 \pm 4) \text{K}$$

Ниже температуры сверхпроводящего перехода электронную теплоемкость можно найти, вычитая из полной теплоемкости образца решеточный вклад:

$$C_{es}(T, B) = C(T, B) - C_f(T) = \gamma(B)T + a(B) \exp\left(-\frac{\Delta(B)}{T}\right) \quad (2)$$

здесь $\Delta(B)$ – зависящая от магнитного поля ширина щели, $a(B)$ – параметр теории. Наличие линейного по температуре слагаемого обусловлено тем, что в полях $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ образец находится в смешанном состоянии [4]. Предполагается, что коэффициент в первом слагаемом соотношения (2) зависит от поля степенным образом: $\gamma(B) = \gamma B^\chi$. Используя метод наименьших квадратов и экспериментальные результаты, были найдены соответствующие параметры, значения которых представлены в таблице 1.

Значение $\frac{\Delta C}{\gamma_0 T_c}$ в нашем эксперименте в нулевом магнитном поле оказалось равным

$$\frac{\Delta C}{\gamma_0 T_c} \approx 1,23, \text{ в то время как теория БКШ предсказывает } 1,43. \text{ Отклонение найденного значения от теоретического составляет порядка } 13\%, \text{ что можно считать вполне удовлетворительным.}$$

В критическом состоянии, когда распределение магнитного поля в образце является неоднородным, локальное распределение молярной теплоемкости также является неоднородным рис.2.

Такая неоднородность распределения теплоемкости приводит к возрастанию устойчивости критического состояния и влияет на динамику скачков магнитного потока, как было показано нами ранее [8].

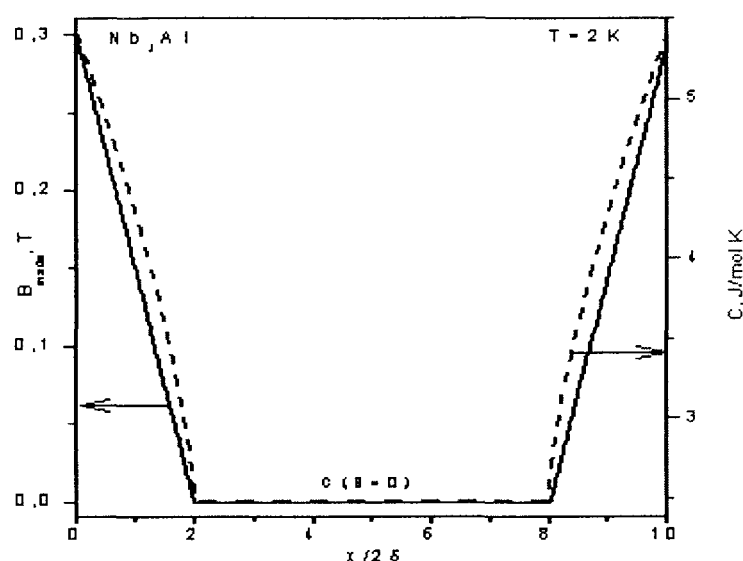


Рис. 2. Распределение поля и молярной теплоемкости, соответственно, внутри сверхпроводника Nb_3Al

Выводы

В работе, на основе анализа экспериментальных результатов по изучению температурной и полевой зависимостей теплоемкости сверхпроводящего Nb_3Al , определены различные параметры материала, в предположении, что полевая зависимость электронного вклада в теплоемкость в сверхпроводящем состоянии имеет степенной вид. Измерения проведены для температур как ниже, так и выше критической температуры.

РЕЗЮМЕ

У роботі, на підставі експериментальних вимірювань теплоємності Nb_3Al , у широкому інтервалі температур та магнітних полів $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$, визначена температура Дебая, коефіцієнт при лінійному члені, який визначає електронний внесок у теплоємність, ширина щілини та інші параметри надпровідника.

SUMMARY

In the paper, using experimental measurements of Nb_3Al specific heat in wide temperature interval and magnetic field $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$, Debye temperature is obtained. Linear member coefficient determining electron contribution to specific heat, width of the gap and other parameters are also obtained.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N.W. Ashcroft and D. Mermin. Solid State Physics. (W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1976).
2. Moler K.A., Sisson D.L., Ubrach J.S., Beasley M.R., Kapitulnik A., Baar D.J., Liang R., Hardy W.N. Specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Phys. Rev. B – 1997. – V.55, №6 – P. 3954 – 3965.
3. Козн М., Глэдстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. – М.: Мир – 1972. – 316 с.
4. Caroli C., DeGennes P.G., Matricon J. Bound fermion states on a vortex line in a type II superconductor. // Phys Lett. – 1964 – V.9. – 307-309.
5. Volovik G.E. Superconductivity with lines of gap nodes: density of states in the vortex // JETP Lett. – 1993. – v.58. – 469.
6. Ramires A.R., Stucheli N., Bucher E. Magnetic field dependent specific heat across the middle and upper critical field UPt_3 // Phys Lett. – 1995. – V. 74. №7. – 1218-1221
7. Chabanenko V.V., Rusakov V.F., D'yachenko A.J., Rozenblat E.M., Piechota S., Vasiliev S., Szymczak H. Role of the field dependence of the heat capacity for the flux jump process in HTSC materials // Physica C. – 2002. – V.369. – 227 – 231.
8. Русаков В.Ф., Чабаненко В.В., Васильев С.В., Алексеев Ф.О. Устойчивость критического состояния жесткого сверхпроводника II рода при учете полевой зависимости теплоемкости. // Вісник Донецького університету. Сер. А. Природничі науки. – 2004. – 1. – 293 – 300.
9. Bouquet F., Fisher R.A., Phillips N.E., Hinks D.G., Jorgensen J.D. Specific heat of MgB_2 : Evidence for a second energy gap // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. №4. – 047001 – 1 – 047001 – 4.

Надійшла до редакції 27.07.2005 р.

УДК 541.182: 532.135

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДООБРАЗНЫХ СИСТЕМ

А.Г. Петренко, С.Л. Хилько*, Р.А. Федосеев, Е.В. Титов*

* Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАНУ, г. Донецк

ВВЕДЕНИЕ

Установление общих закономерностей образования, сохранения устойчивости или разрушения дисперсных структур в динамических условиях основано на построении и анализе их экспериментальных кривых течения. Кривые течения представляют собой зависимости изменения напряжения сдвига (σ , Па) от скорости деформации ($\dot{\epsilon}$, с^{-1}) при обязательном выполнении условия изотропности разрушения структуры в рабочем зазоре вискозиметра.

Традиционно выделяют два типа кривых течения, характерных для систем с непрерывной структурой и для систем с разрывами сплошности среды - эффект сверханомалии вязкости [1 - 3].

Основным фактором, от которого зависит тип течения дисперсной системы, является концентрация в ней твердой фазы (φ , мас. %). С ростом концентрации твердой фазы в дисперсных системах могут быть последовательно реализованы три типа течения. Тип I – течение с однозначными зависимостями $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ в области концентрации твердой фазы ниже некоторого критического значения ($\varphi < \varphi_{\text{кр}}$), когда постепенное увеличение скорости деформации приводит к монотонному увеличению напряжения сдвига (рис. 1, I). Тип II – течение с областью сверханомалии вязкости в системах с $\varphi \geq \varphi_{\text{кр}}$, которое характеризуется зависимостями, имеющими возвратный ход, в виде резкого спада напряжения сдвига в некотором диапазоне $\Delta\sigma$ после достижения критического значения скорости деформации (рис. 1, II).

В работе [4] было зарегистрировано устойчивое течение, для которого характерно наличие четко выраженных вертикальных участков на кривых $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$, когда проявляется резкий рост скорости деформации при практически постоянном значении напряжения сдвига (рис. 1, III). Такой характер течения регистрируется строго в определенной области концентрации твердой фазы ниже ее критического значения.

Различные типы течения, которые могут быть реализованы при деформировании реальных дисперсных систем, регистрируются при измерении соответствующим видом функции $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ и являются устойчивыми состояниями при строго определенных значениях концентрации твердой фазы. Представляло интерес выяснить, как ведут себя дисперсные системы в условиях деформирования при концентрациях твердой фазы за пределами этих выявленных устойчивых состояний.

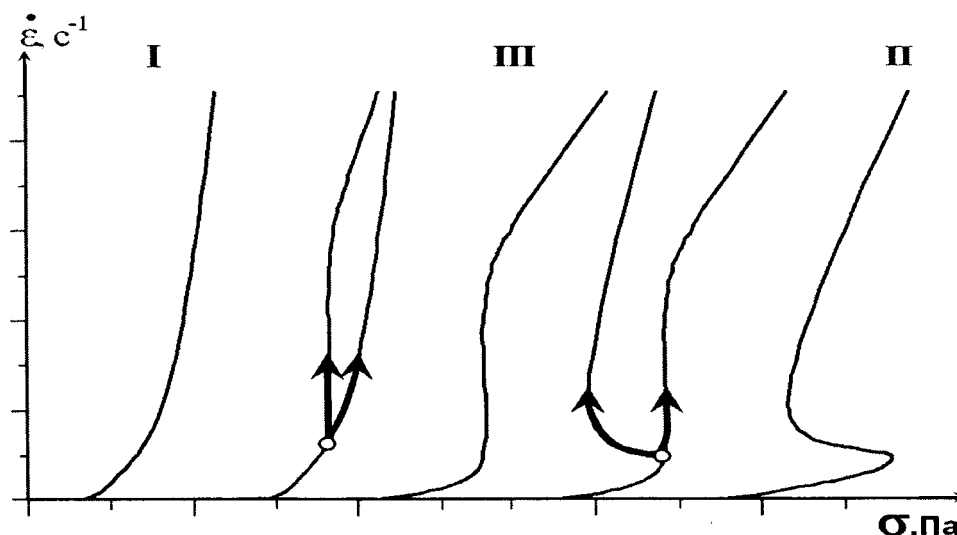


Рис. 1. Зависимости $\sigma = f(\dot{\epsilon})$, схематически изображающие типы течения структурированных дисперсных систем (пояснения в тексте)

Целью настоящей работы было выяснение особенностей поведения твердообразных систем в динамических условиях при концентрациях твердой фазы, охватывающих диапазон от $\varphi \ll \varphi_{\text{кр}}$ до $\varphi \gg \varphi_{\text{кр}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования в работе являлись водные суспензии Na-бентонита. Образцы были изготовлены по стандартной методике. Концентрацию твердой фазы в суспензии (ϕ , мас. %) варьировали в широком диапазоне: от 10 до 18 мас. %. Концентрацию изменяли с шагом $\Delta\phi = 0.5$ мас. %. Каждый опыт повторяли не менее 3 – 7 раз.

Экспериментальные зависимости изменения напряжения сдвига от скорости деформации, $\sigma = f(\dot{\epsilon})$, определяли на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 VEB MLW с использованием системы коаксиальных цилиндров. Скорость деформации (сдвига) изменяли в пределах от 0.5 до 437.4 с⁻¹. Все измерения проводили при температуре 20.0 ± 0.5 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При постепенном увеличении концентрации твердой фазы в системах (Na-бентонит + вода) в диапазоне изменения ϕ от 10 до 18 мас. %, было подтверждено наличие трех областей устойчивого состояния системы и выделены две области с неустойчивым характером течения.

В диапазоне концентраций $\phi \leq 12$ мас. % наблюдается устойчивый I тип течения, в диапазоне концентраций $\phi \geq 16$ мас. % всегда реализуется II тип течения. В некотором достаточно узком диапазоне концентраций твердой фазы, $\Delta\phi = 13.5 - 14.5$ мас. %, практически всегда, в пределах количества повторяемых измерений (в этом случае, 5 – 7 раз), хорошо воспроизводится III тип течения, то есть течения, с выраженными вертикальными участками (рис. 2).

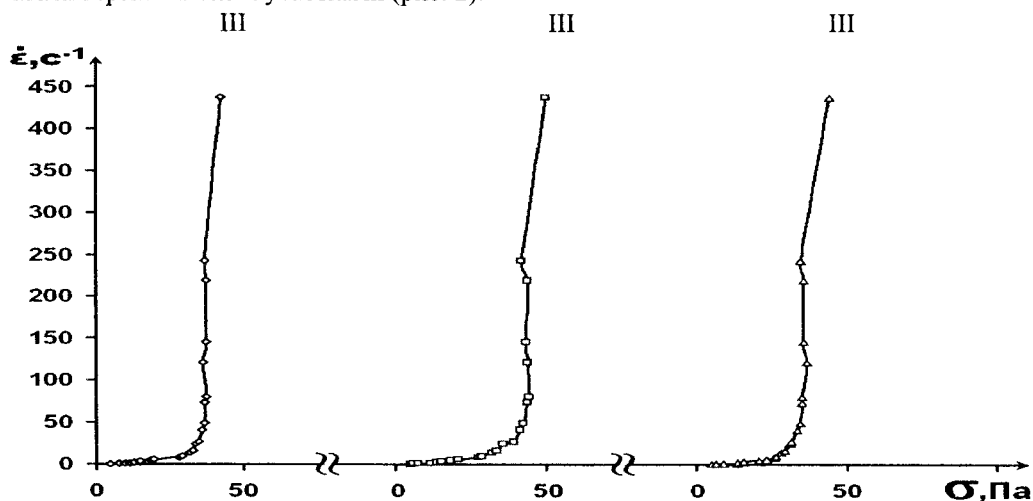


Рис. 2. Кривые течения систем (Na-бентонит + вода) в устойчивой области течения (тип течения III). Концентрация твердой фазы $\phi = 14$ мас. %

В концентрационных диапазонах, лежащих между этими тремя устойчивыми зонами, были обнаружены области неустойчивого состояния системы, когда при деформировании системы могут быть реализовываны различные типы течения.

В диапазоне концентраций твердой фазы $14.0 < \phi < 16.0$ (мас. %) при измерениях зависимостей изменения напряжения сдвига от скорости деформации в водных суспензиях Na-бентонита были экспериментально зафиксированы III и II типы течения (рис. 3). В этом концентрационном диапазоне при каждом из выбранных значений ϕ вероятен один из двух механизмов развития деформации.

При аналогичных измерениях реологических параметров суспензий с концентрацией твердой фазы в диапазоне $12.0 < \phi < 14.0$ (мас. %) была показана возможность реализации I и III типов течения (рис. 4). При этом также для каждого из выбранных значений ϕ из этого концентрационного диапазона вероятен один из двух механизмов развития деформации.

Схематически области неустойчивого состояния изображены на рис. 1 (области между I и III и между III и II устойчивыми типами течения).

Значения скорости деформации и напряжения сдвига, при которых наблюдаются изменения в ходе реологических кривых, и при достижении которых становится возможным протекание процесса по двум направлениям, можно рассматривать как бифуркационные.

В работе [5] для дальнейшего развития представлений о закономерностях и механизме образования, устойчивости и разрушения структурированных дисперсных систем было привлечено понятие синергетики.

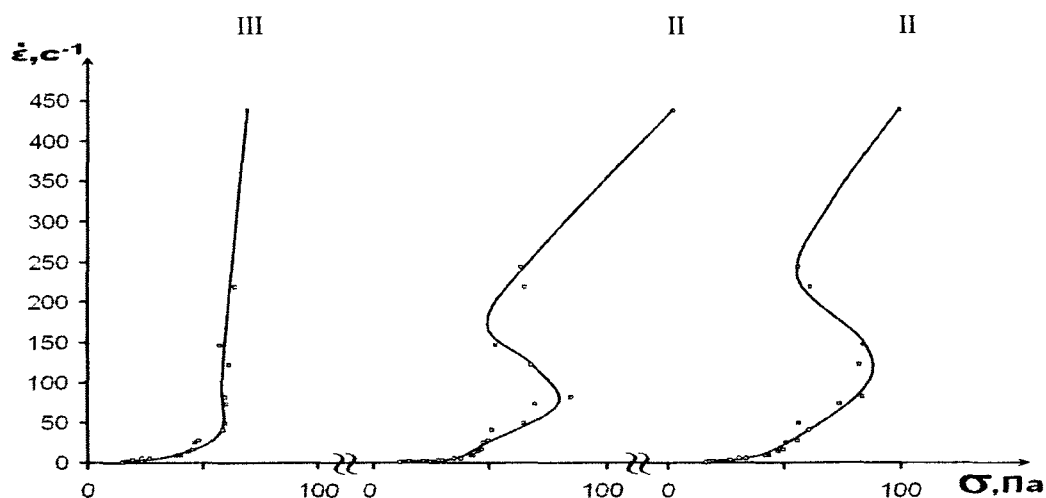


Рис. 3. Кривые течения систем (Na-бентонит + вода) в неустойчивой области течения (типы течения III и II). Концентрация твердой фазы $\varphi = 15$ мас. %

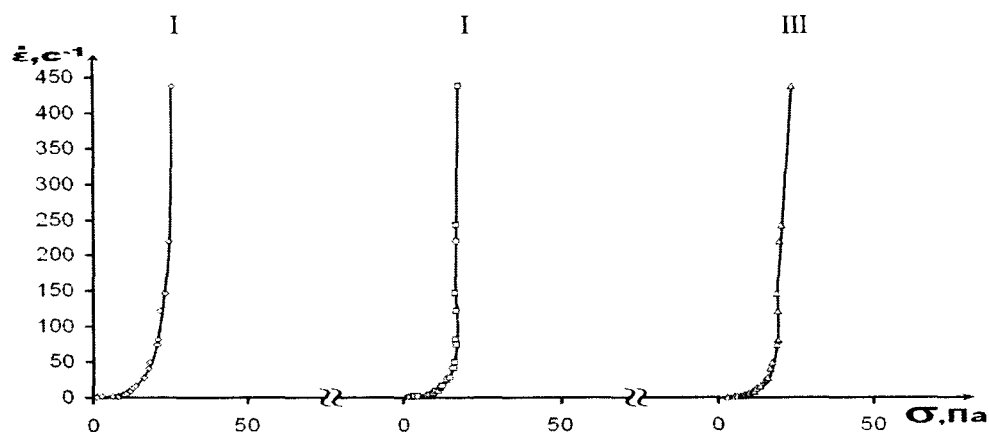


Рис. 4. Кривые течения систем (Na-бентонит + вода) в неустойчивой области течения (типы течения I и III). Концентрация твердой фазы $\varphi = 13$ мас. %

Как известно [6 - 8], синергетика занимается выявлением общих закономерностей в процессах образования, самоорганизации, устойчивости и разрушения пространственных структур в сложных системах различной природы, которые образуются в далеких от равновесия системах

В рамках современных представлений синергетики [5-10], процесс деформирования дисперсных систем в широком диапазоне изменения скорости сдвига можно рассматривать как возникновение организованного поведения, которое является результатом внешнего воздействия (действие приложенной внешней силы). Дисперсные системы в динамических условиях можно также рассматривать и как самоорганизующиеся, в которых процесс возникновения организованного поведения является результатом развития собственных (внутренних) неустойчивостей. Все качественные перестройки в дисперсных системах, которые происходят в результате плавно изменяющихся внешних воздействий, трактуются как последовательность скачкообразных изменений состояний. При этом все разнообразие реальных проявлений качественных структурных изменений в сдвиговом потоке можно интерпретировать как катастрофы [5].

Одной из основных задач синергетики является построение моделей неравновесных систем, которые подвергаются действию флуктуаций [6, 7, 11]. В этом случае предполагается возможность одновременного сосуществования в динамических системах упорядоченной и неупорядоченной фаз. При этом в момент перехода упорядоченная и неупорядоченная фазы отличаются друг от друга настолько мало, что именно флуктуации переводят одну фазу в другую. Если в системе возможно несколько устойчивых состояний, то флуктуации «отбирают» только одно из них.

Важным направлением синергетики является создание и анализ вероятностных моделей протекания различных процессов [6, 7]. Практическое применение такого подхода представляется затруднительным. Это связано с тем, что количество повторяемых опытов обычно ограничено и, в силу этого, не может быть рассчитана точная вероятность того или иного события.

В работе представлена картина изменения вероятности реализации одного из трех типов течения в структурированной системе (Na-бентонит + вода) при постепенном увеличении концентрации твердой фазы (рис. 5).

В диапазоне концентраций $\varphi \leq 12.0$ мас. %, как показывают экспериментальные исследования, всегда реализуется I тип течения. В диапазоне с $\varphi \geq 16.0$ мас. % ($\varphi \geq \varphi_{кр}$) всегда реализуется II тип течения. Можно считать, что вероятность этих событий близка к 100 % [12].

Между этими двумя высоко вероятными событиями лежит концентрационный диапазон, в котором системы могут проявлять различные свойства. Как уже отмечалось выше, в пределах выбранного количества опытов, для систем с концентрацией твердой фазы $\Delta\varphi = 13.5 - 14.5$ мас. % высока вероятность реализации устойчивого III типа течения.

В диапазоне концентраций $14.0 < \varphi < 16.0$ мас. % происходит сначала уменьшение вероятности реализации III типа течения по мере роста φ и увеличение вероятности реализации II типа течения по мере приближения концентрации твердой фазы к 16.0 мас. %. Минимум на кривой изменения вероятности от концентрации твердой фазы в рассматриваемой области концентраций (рис. 5) может означать существование таких значений φ , при которых в системе с одинаковой степенью вероятности ($W = 50\%$) может иметь место как II, так и III типы течения. Аналогично могут быть интерпретированы и события, происходящие в диапазоне концентраций $12.0 < \varphi < 14.0$ мас. % (рис. 5).

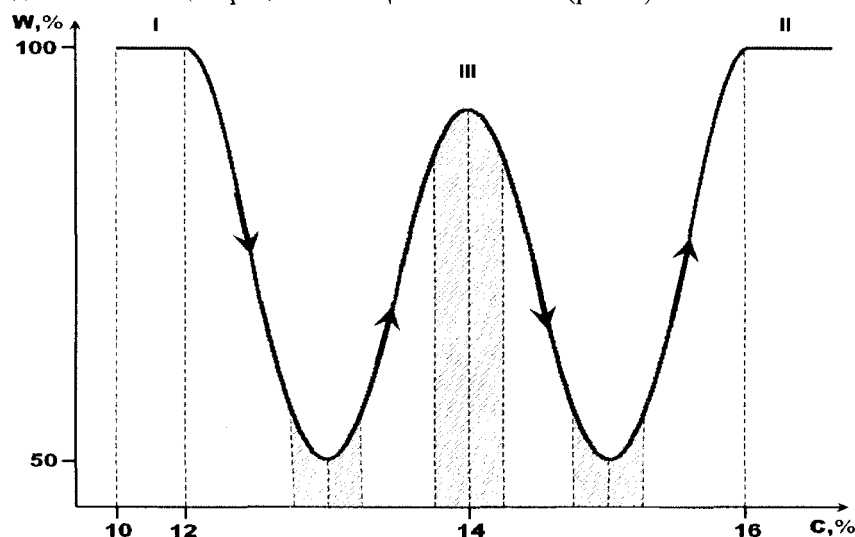


Рис. 5. Схематическое изображение изменения вероятности реализации каждого из трех типов течения с ростом концентрации твердой фазы в структурированной дисперсной системе

Появление неустойчивого состояния, которое имеет место для концентрированных дисперсных систем, связано с наличием в объеме системы локальных микронеоднородностей еще до начала ее деформирования. При сдвиговой нагрузке может происходить коалесценция микронеоднородностей и образование макронеоднородности или «трещины» (разрыв сплошности среды), что регистрируется на реологических кривых в виде возвратных петель (II тип течения, рис. 1). Если концентрация таких микронеоднородностей в системе невелика, то образования макронеоднородности не произойдет. В этом случае, при деформировании дисперсий будет реализован I тип течения, характерный для систем с непрерывной структурой (рис. 1). При концентрациях микронеоднородностей в системе, близких к критическим значениям, коалесценция их с образованием «трещин» может, либо произойти, и тогда появится разрыв сплошности среды, либо не произойти и среда останется сплошной. Именно в таких «предкритических» состояниях становится значительной роль флуктуаций.

Данные полученные с помощью вторичной ионной масспектроскопии (без учета коэффициента взаимодействия со средой), свидетельствуют о высокой концентрации примесей щелочных металлов (K и Na) в исследуемых образцах. Это вызывает в объеме системы образование локальных микронеоднородностей еще до начала ее деформирования.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружена возможность образования неравновесного состояний при деформировании твердообразной системы (Na-бентонит - вода) в области концентраций твердой фазы $14.0 < \varphi < 16.0$ и $12.0 < \varphi < 14.0$ мас. %.
2. Установлено, что неустойчивые состояния при деформировании твердообразной системы в области концентраций твердой фазы $14.0 < \varphi < 16.0$ и $12.0 < \varphi < 14.0$ мас. %, вызваны локальными микронегоднородностями в объеме системы.
3. Результаты исследований рассмотрены с позиции предложенной модели изменения вероятности реализации каждого из трех типов течения с ростом концентрации твердой фазы в твердообразной системе, с учетом теории синергетики.

РЕЗЮМЕ

При зміні складу дисперсної фази у твердообразних системах виявлені діапазони концентрацій, у яких розвиток деформації може текти за двома механізмами (біфуркація). Запропонована вірогіднісна модель течії процесу деформації твердообразної системи у залежності від концентрації твердої фази.

SUMMARY

At a variation of the contents of a disperse phase in solid-fashion systems ranges of concentration in which development of deformation may proceed on two mechanisms (bifurcation) are revealed. It is offered probabilistic model of course of process of deformation solid-fashion systems on concentration of a solid phase.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980.
2. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988.
3. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. – М.: Химия, 1992.
4. Хилько С.Л., Титов Е.В. // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64. – № 5. – С. 697.
5. Урьев Н.Б., Трофимова Л.Е. // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 3. – С. 411.
6. Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1980.
7. Рязанов А.И. Введение в синергетику. – М.: УФН, 1979.
8. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. – М.: Наука, 1983.
9. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. – М.: Мир, 1980.
10. Арнольд В.И. Теория катастроф. – М.: Наука, 1990.
11. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. – М.: Мир, 1973.
12. Модифицированное уравнение для описания кривых течения твердообразных дисперсных систем // Хилько С.Л., Титов Е.В., Петренко А.Г., Федосеев Р.А. / Тезисы докладов XI Всероссийской конференции. – М., 2004. – С.264.

Надійшла до редакції 25.08.2005 р.

УДК 571 + 517.1

О СТАТИСТИЧЕСКИХ КВАЗИЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ДОЛГОСРОЧНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Г.И. Кузьменко, М.Я. Постан

Известные в настоящее время методы долгосрочного прогнозирования процессов в экономике, метеорологии, сейсмологии, геофизике недостаточно эффективны. Например, активная разработка в течение трех последних декад физических моделей долгосрочных и супердолгосрочных (климатических) прогнозов не привели к существенному прогрессу. До сих пор мы не в состоянии дать определенный ответ на вопрос: будут последующие декады более холодными или теплыми? Аналогичная ситуация имеет место и для прогноза других глобальных геофизических явлений: землетрясений, ураганов, тайфунов, наводнений [1].

Недостаточное доверие к существующим прогностическим службам в Европе, Азии и Америке может быть объяснено следующими обстоятельствами:

а) реальной сложностью детального прогнозирования с помощью существующих моделей, использование которых требует специального математического обеспечения и мощных компьютеров;

б) игнорированием более простых схем, основанных на цикличности экономических, геофизических и др. процессов;

в) недостаточным учетом влияния солнечной активности на земные процессы.

Фактический материал, накопленный за время существования нашей цивилизации, убедительно доказывает, что процессы, происходящие в природе, в жизни человека и в обществе, являются квазициклическими [2-6]. В частности, первые результаты телескопического изучения циклов солнечных пятен (чисел Вольфа, W) позволили установить их связь с климатическими и экономическими последствиями: например, цены на хлеб понижались с ростом числа этих пятен. В прошедшие два столетия стало ясно, что не только температура воздуха, но и другие геофизические изменения связаны с эволюцией чисел W [2]. В этой связи следует также упомянуть исследования о цикличности в биологических явлениях, исторических и социальных процессах [7].

Поэтому вполне естественно при разработке методов долгосрочного прогнозирования учитывать феномен цикличности. Долгое время данные о наблюдаемых циклических явлениях были объектом изучения с помощью детерминированного и спектрально-корреляционного анализа, особенно в гелио- и геофизике, где имелись достаточно длинные статистические ряды. Однако недостаточность этих методов привела к необходимости введения новых идей, которые возникли в неравновесной термодинамике, синергетике, солитонике, теории фракталов [8-12]. В этих областях науки главное внимание уделялось самоорганизации, волномеханическим аналогиям в макромире, приводящим к определенного рода регулярности, цикличности. Большинство из указанных понятий учитывается нелинейным волномеханическим уравнением Феньеша-Кузьменко-Скоробогатова [5]:

$$\Delta\psi - \frac{1}{2mb^2} \frac{\partial U}{\partial \omega} \psi + \frac{i}{b} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

где $\omega = \psi\psi^*$ – плотность вероятности; U – плотность потенциальной энергии; b – константа марковского (диффузионного) процесса; Δ – лапласиан.

Уравнение (1) очень содержательно. В частном случае, когда $U = \omega V$, $b = h/4\pi m$ (линейное приближение) мы получим квантовое уравнение Шредингера для частицы массы m с потенциальной энергией V . В макроскопическом случае $U = (a\omega + b\omega^2)V$, где V – потенциал в некантовой системе с постоянной $b = D$, и мы приходим к солитонно-волномеханическому уравнению с кубической нелинейностью $\psi|\psi|^2$. Такое уравнение описывает много эффектов, включая устойчивость динамических и электромагнитных состояний макросистем, где наблюдается дискретность и естественное квантование [13].

Ниже мы будем рассматривать линейное приближение уравнения (1), ведущее к описанию макроскопического волномеханического осциллятора. Действительно, с одной стороны, реальные циклические процессы включают элементы случайных флуктуации. С другой стороны, хорошо известно [5], что подстановка

$$\psi = R \exp\left\{\frac{2\pi i S}{h}\right\}$$

преобразует линейное уравнение Шредингера в два нелинейных уравнения – уравнения непрерывности относительно плотности $\rho = R^2$ и обобщенное уравнение Гамильтона-Якоби для нахождения действия S . Другими словами, по существу, линейное волномеханическое уравнение описывает некоторые элементы нелинейности реальных процессов. Такое «линейное» приближение уравнения (1) может быть использовано для описания колебания, например, геофизической величины в данной географической точке только

численно (или с помощью имитационной модели), поскольку это является более сложной проблемой, чем анализ квантового осциллятора. Численное решение уравнения (1) в простейшем случае дает два значения эмпирической плотности вероятности: $\omega(t)$ равно, например, 0 или 1, т.е. определяет только факт возрастания или убывания исследуемой величины по сравнению с ее значениями в соседние моменты времени. Подобная устойчивая стационарность решения может быть использована для долгосрочного прогнозирования случайных процессов.

Упрощенный вариант вышеприведенной волномеханической концепции приводит нас к статистическим квазициклическим методам расчета долгосрочных прогнозов временных рядов. Эти методы дают только качественную информацию о поведении временного ряда на длительном промежутке времени. Основная идея нашего подхода состоит в следующем интуитивно очевидном предположении: *максимально высокая надежность долгосрочного прогноза может быть достигнута при минимально возможной точности абсолютного значения прогнозируемых уровней временного ряда.*

Это допущение в какой-то степени аналогично принципу неопределенности в квантовой механике. Минимальную точность дает только относительная информация, получаемая при ответе на вопрос: больше или меньше какой-либо уровень временного ряда его среднего значения, вычисленного за достаточно длинный период наблюдений? По этой причине мы назовем наш метод долгосрочного прогноза методом двоичного прогнозирования (МДП).

Пусть $\{\xi(t)\}$, $t = 1, 2, \dots, T$ – стационарная случайная последовательность и T – длина периода предыстории. Сравним эту последовательность с другой (вспомогательной) последовательностью $\{\delta(t)\}$, где

$$\delta(t) = u(\xi(t) - \bar{\xi}),$$

$$u(z) = 1, \text{ если } z > 0; u(z) = 0, \text{ если } z < 0;$$

$\bar{\xi}$ – среднее значение процесса $\xi(t)$, усредненное по периоду T .

Предположим, что $T = NT_0$, где N и T_0 – целые числа. Произвольную двоичную последовательность $\{\beta(t)\}$, $t = 1, 2, \dots, NT_0$ ($\beta(t) = 0$ или 1) мы назовем квазициклической, если ее элементы удовлетворяют следующим условиям:

$$1^0. \beta(nt + T_0) = \beta(t), \quad n = 1, 2, \dots, N; \quad t = 1, 2, \dots, T_0;$$

$$2^0. \left| \sum_{t=1}^{T_0} \beta(t) - \sum_{t=1}^{T_0} (1 - \beta(t)) \right| = 1, \text{ если } T_0 - \text{нечетное,}$$

$$\sum_{t=1}^{T_0} \beta(t) = \sum_{t=1}^{T_0} (1 - \beta(t)), \text{ если } T_0 - \text{четное;}$$

$$3^0. 1 \leq \sum_{i=1}^{\tau+1} \beta(t+i) \leq \tau, \quad t = 0, 1, \dots, T_0 - r - 1; \quad \tau = 2, 3, \dots, [T_0/2] - 1;$$

$$4^0. [T_0/2] - \tau + 1 \leq r \leq [T_0/2] - 1,$$

где

$$r = 1 + \sum_{i=1}^{T_0-1} |\beta(i+1) - \beta(i)| -$$

общее число подпоследовательностей, состоящих только из 0 или 1, внутри последовательности $\{\beta(t)\}$, $t = 1, 2, \dots, T_0$; $[z]$ означает целую часть z ; $\tau \equiv \tau(T_0)$ – максимально возможная (или желаемая) длина любой подпоследовательности из 0 или 1 внутри последовательности $\{\beta(t)\}$, $t = 1, 2, \dots, T_0$.

Обозначим через $\mathbf{B}$ множество всех квазициклических двоичных последовательностей (при фиксированных T_0 , r и τ). Будем считать, что некоторая двоичная последовательность $\{\beta(t)\} \in \mathbf{B}$, является аппроксимацией последовательности $\{\delta(t)\}$.

Проблема построения долгосрочного прогноза с периодом упреждения T_0 , согласно МДП, формулируется следующим образом: найти последовательность $\{\beta(t)\} \in \mathbf{B}$, минимизирующую выражение

$$\Delta = \sum_{n=1}^N (\Delta_n^+ + \Delta_n^-) \quad (2)$$

где

$$\Delta_n^+ = \sum_{t=1}^{T_0} [\xi(t + T_0(n-1)) - \bar{\xi}] \beta(t),$$

$$\Delta_n^- = \sum_{t=1}^{T_0} [\bar{\xi} - \xi(t + T_0(n-1))] (1 - \beta(t)),$$

при дополнительных ограничениях

$$\Delta_n^+ + \Delta_n^- \geq 0, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Здесь

$$\bar{\xi} = \frac{1}{NT_0} \sum_{t=1}^{NT_0} \xi(t).$$

Отметим, что параметры T_0 , r и τ , формирующие множество B , могут быть найдены эмпирически с помощью вычислительной процедуры (1)-(3) для данного временного ряда. Как показали экспериментальные расчеты по прогнозированию геофизических величин и солнечной активности [1, 5, 15], для месячных прогнозов наилучшими значениями являются $T_0 = 27-31$, $\tau = 4-6$, $r = 10-13$, а для годовых прогнозов – $T_0 = 27-33$, $\tau = 5-7$, $r = 7-10$, причем $N = 4$. Эти значения для T_0 тесно связаны с известным 11,3 летним циклом солнечной активности.

Практическая реализация МДП является сложной вычислительной проблемой из области дискретного программирования. Задача дискретной оптимизации (1)-(3) может быть решена на обычных персональных компьютерах при наличии специального математического обеспечения.

В качестве примера, в таблице приведен ретроспективный прогноз солнечной активности, рассчитанный с помощью МДП на период 1960-1992 ($N = 4$, $T_0 = 33$, $r = 7$, $\bar{W} = 53$).

Как видно из этой таблицы, прогноз выполнен практически полностью. При переходе от периода 1984-1989 к периоду 1990-1992 имеет место случай так называемого относительного повышения: хотя

$$-362 + 6 \times 53 < 0,$$

но

$$-362 + 6 \times 53 + 388 - 3 \times 53 > 0.$$

Таблица

Прогноз чисел Вольфа $W(t)$ на период 1960-1992. Подчеркнуты годы прогнозируемых повышений (им соответствует $\beta(t) = 1$)

Годы	Длина группы повышений – понижений (l)	Приращение внутри группы $\sum_i W(t) - l\bar{W}$	Выполнение (+) или невыполнение (–) прогноза
1960-62	3	$204 - 3 \times 53 > 0$	+
1963-65	3	$3 \times 53 - 53 > 0$	+
1966-70	5	$461 - 5 \times 53 > 0$	+
1971-77	7	$7 \times 53 - 265 > 0$	+
1978-83	6	$724 - 6 \times 53 > 0$	+
1984-89	6	$6 \times 53 - 362 < 0$	+
1990-92	3	$388 - 3 \times 53 > 0$	+
		$\Delta_5^+ + \Delta_5^- = 1044$	

С помощью этой таблицы мы можем сделать экстраполяцию чисел Вольфа на период 1993-2025:

1993-1995; 1996-1998; 1999-2003; 2004-2010; 2011-2016; 2017-2022; 2023-2025.

В этом прогнозе подчеркнуты прогнозируемые повышения солнечной активности. Спад к минимуму стал значительным в 1993-1994 гг., здесь имеет место случай относительного повышения: это означает переход к еще более низким значениям $W(t)$ в 1996-1998 гг. Концентрация максимумов 11-летних циклов на повышенных значениях функции $W(t)$ наблюдалась на периоде предистории. Там максимумы приходились на 1970, 1979-1980, 1989-1990 гг. Фактические данные [5,6] свидетельствуют, что эти максимумы наблюдались в периодах 1993-1995, 1999-2001, а также в 2005 г. Согласно рассчитанному нами прогнозу, следует ожидать в период 2006-2010 значительное снижение солнечной активности, а в периоды 2011-2016 и 2023-2025 должны наблюдаться ее максимумы.

Аналогичные результаты могут быть получены и для климатических прогнозов. Ниже приводится прогноз среднегодовых температур воздуха в Киеве на период 1993-2025 ($T_0 = 33$, $N = 4$, $\tau = 7$):

1993-1998; 1999-2004; 2005-2011; 2012-2017; 2018-2021; 2022-2025.

Экспериментальные расчеты долгосрочных прогнозов на основе МДП показывают высокую степень их оправдываемости (60-100 %). Этот метод позволяет разрабатывать также и месячные климатиче-

ские прогнозы, если в качестве временного шага взять сутки.

Отметим, наконец, что наш подход применим к разработке супердолгосрочных прогнозов и в случаях, когда наблюдения за прошлый период неполны. Эта проблема была рассмотрена в работах [1,12] на основе роста самоорганизации в пределах длительных временных интервалов в соответствии с уравнением (1). Полученные в этом направлении результаты весьма полезны в решении проблемы глобального потепления.

Комплексный анализ колебаний чисел Вольфа (вместе с результатами изотопного анализа) за 1000-летний период привел нас к такому выводу: следующий вековой максимум солнечной активности будет понижен к середине XXI столетия.

Устойчивая корреляция между солнечной активностью и климатическими изменениями для таких больших временных промежутков доказывает наступление похолодания в течение текущего столетия. Степень этого похолодания будет определяться влиянием парникового эффекта.

РЕЗЮМЕ

Запропонован статистичний квазіциклічний метод довгострокового прогнозування часових рядів – так званий метод двоїчного прогнозування (МДП). З теоретичної точки зору цей метод заснован на ідеях волномеханічної солітоніки із застосуванням їх до геофізичних, метеорологічних, економічних процесів. Наш підхід комбінує детерміновані циклічні послідовності із стохастичними властивостями реальних процесів, що враховують їх самоорганізацію. МДП дає прогноз тільки зростання та убавання довільного елементу часового ряду, тому ми можемо очікувати високу ступень здійснення прогнозів, що розраховані за допомогою МДП. МДП реалізується як деяка задача дискретної оптимізації. За його допомогою нами був розрахован прогноз чисел Вольфа на період 1997-2025. Дискутується проблема глобального потеплення. Головний висновок полягає у наступному: порівнянне глобальне потеплення зміниться на значне похолодання у XXI ст., ступень якого залежить від впливу парникового ефекту.

SUMMARY

A statistical quasi-cyclic method for long-term forecasting of time series is proposed – so-called method of binary forecasting (MBF). From the theoretical point of view it is based on the ideas of wave-mechanical solitons applied to geophysical, meteorological, economical processes. Our approach combines deterministic cycle recurrence with stochastic properties of real processes, reflecting their self-organization. MBF gives only an increase and decrease forecast of predictable value in time series, therefore we can expect high degree of trustworthiness from this method. MBF is realized as an optimization problem in the field of discrete programming. The forecast of Wolf's numbers is calculated by MBF for the period of 1997-2025. Problem of global warming prediction is discussed. The main conclusion is: a contemporary global warming will be changed by noticeable cold spell in XXI century, degree of this cold spell will be determined by greenhouse effect's influence.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuzjmenko G.I., Voevodskiy E.N., Postan M.Ya. On Global Geophysical Long-Term Forecast // Proc. of the 2nd Intl. Conf. on Systems Science and System Engineering, ICSSSE'93 (Beijing, China). – 1993. – P.743-746.
2. Дружинин И.П., Самсонов Б.И., Ягодинский В.Н. Космос, Земля, прогнозы. – М.: Мысль, 1974. – 288 с.
3. Борисенков Е.П., Песецкий В.М. Тысячелетняя летопись необычайных явлений природы. – М.: Наука, 1988. – 522 с.
4. Кузьменко Г.И. Долгосрочный геофизический прогноз // Геофизический журнал. – 1999. – 21, № 2. – С.61-69.
5. Кузьменко Г.И. Инженерная наука и геофизические исследования. – Одесса: ТЭС, 2002. – 168 с.
6. Кузьменко Г.И., Постан М.Я. О некоторых особенностях природных циклов и их моделировании // УСиМ. – 2004. – № 2. – С.3-12.
7. Василик П.В. К построению модели циклов исторического развития с учетом процессов акцелерации // УСиМ. – 2000. – № 2. – С.5-19.
8. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 250 с.
9. Пригожин И. От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1985. – 328 с.
10. Хакен Х. Информация и самоорганизация. – М.: Мир, 1991. – 240 с.
11. Лэм Дж. Введение в теорию солитонов. – М.: Мир, 1983. – 296 с.
12. Кузьменко Г.И. Квазциклічний геофізический прогноз // Доп. НАН України. – 1996. – №7. – С.103-108.
13. Kuzjmenko G.I., Zelinskiy I.P. Generalized Statistical-Wavemechanical Equation (GSWE) and Its Applications // Proc. of 16th IMACS World Congress 2000 (Lausanne, Switzerland). – 2000. – CD, File 416-1.
14. Zelinskiy I.P., Kuzjmenko G.I. Geology, Gravitation, Cosmolgy // Astron. and Astrophys. Trans. – 1996. – №11. – P.185-191.
15. Kuzjmenko G.I., Postan M.Ya. Statistical Quasi-Cyclic Methods for Long-Term Forecasting // Abstracts of 15th IMACS World Congress (Berlin, Germany). – 1997. – P. 83.

Надійшла до редакції 15.07.2005 р.

УДК 620.179.13:533.322

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ

М.В. Ершов, В.Д. Александров

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

ВСТУПЛЕНИЕ

При исследовании металлических сплавов на основе ряда цветных металлов [1,3], была обнаружена высокая фазовая чувствительность термоэлектрического метода. Было показано, что термо-ЭДС сплавов реагирует не только на количественное содержание фаз, но и на их структурное состояние.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Учитывая совместное влияние структурной и количественной составляющих [1,2] на интегральную термо-ЭДС, в данной работе было необходимо исключить влияние структурной составляющей путем создания металлических систем, где фазы образуют простую смесь порошков исключая промежуточные фазовые состояния.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были выбраны порошковые системы на основе меди и никеля. Исходные вещества данных систем представляли собой химически чистые дисперсные порошки с фракцией 50мкм, содержащие в своем составе не более 0.05% примесей. Порошки этих металлов смешивали с порошками Cr, Co, Fe и W в различных весовых пропорциях и после длительного перемешивания подвергали холодному прессованию в цилиндрической формы при давлении 50 кН/см². В результате прессования получали брикеты смесей Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Cu, Ni-W, Cu-Fe, Cu-Cr, Cu-Co, Cu-Ni, Cu-W диаметром 20 мм и высотой от 10 до 20 мм.

Кроме прессовок смесей, по аналогичной методике получали и прессовки чистых металлов (Cu, Ni, Fe, Co, W). Только из порошка хрома не удалось получить брикет из-за очень низкой пластичности этого металла. В этом случае в качестве эталона для измерения термо-ЭДС использовали отливку из химически чистого хрома диаметром 20 мм и высотой 10мм.

Измерение термо-ЭДС образцов проводили по методике работы [1] с той лишь разницей, что в качестве электродов использовали медный для порошковых смесей на основе Cu и никелевый соответственно для композиций на основе Ni. Этот выбор определялся тем, что экспериментально было установлено отсутствие термо-ЭДС между медным электродом и медным образцом, никелевым электродом и образцом из никеля. Для устранения влияния возможной неоднородности состава образцов на каждом из них проводили по 8–10 замеров. Наибольший разброс результатов оказался у всех образцов с большим содержанием (60–80%) второй фазы.

Согласно схеме рис. 1 горячий электрод, выполненный из меди, будет давать термо-ЭДС только с зёрнами второй фазы (Ni, Co, Fe, Cr, W), а зёрна меди с электродом не будут создавать ЭДС.

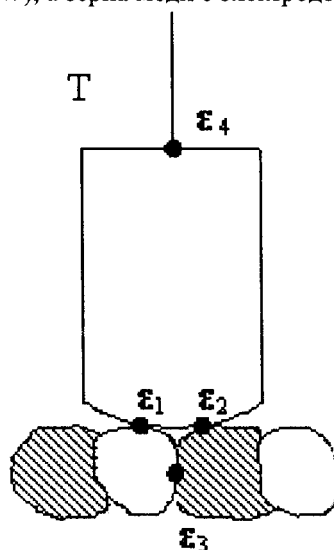


Рис. 1. Схема контакта горячего электрода из меди с двухфазной смесью частиц меди и второй фазы. Заштрихованные зёрна – медь, где $\varepsilon_1 = \varepsilon_3$ и $\varepsilon_4 = 0$, а $\varepsilon_2 \neq 0$

После механической шлифовки на образцах измеряли термо-ЭДС по методике предшествующей работы [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис.2 и 3 приведены экспериментальные результаты замеров термо-ЭДС порошковых образцов на основе никеля и меди соответственно. Приведены значения разности ЭДС, взятые по модулю, т.к. металлы второго компонента располагаются в различных местах известного ряда элементов [2,4,5]. Величина ΔE определялась как разность между термо-ЭДС смеси и термо-ЭДС эталона основного металла. Так, для медного электрода эта разность равнялась величине непосредственно замеренной по вольтметру. Для никелевого электрода эталон из никеля давал термо-ЭДС, связанную с величиной ε_4 (рис. 1), т.е. термо-ЭДС, образованную контактом проводника (медь) с электродом (никель). Поэтому эта величина ε_4 вычиталась из значения ЭДС для конкретного образца смеси [7].

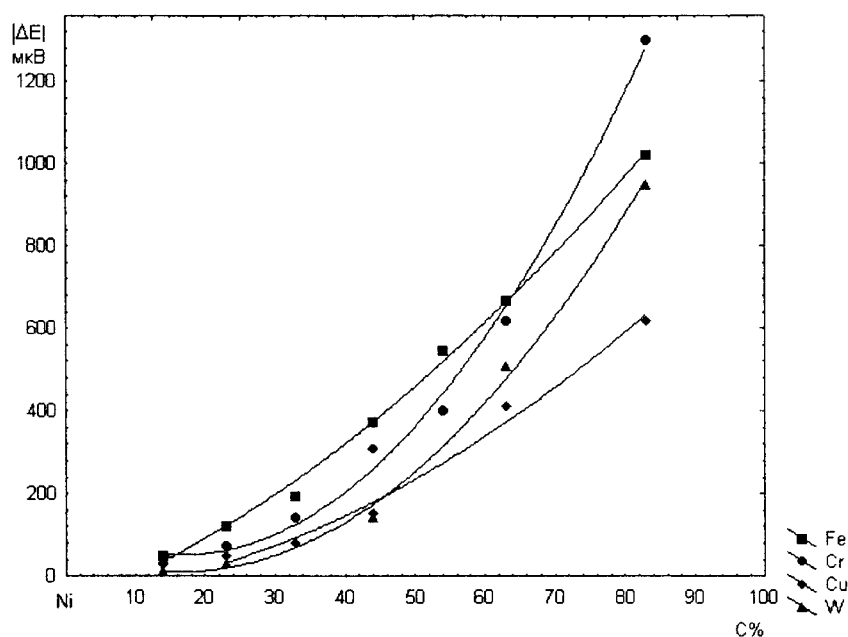


Рис.2. Зависимость $|\Delta E|$ от концентрации $C \%$ второго компонента в смеси на основе никеля

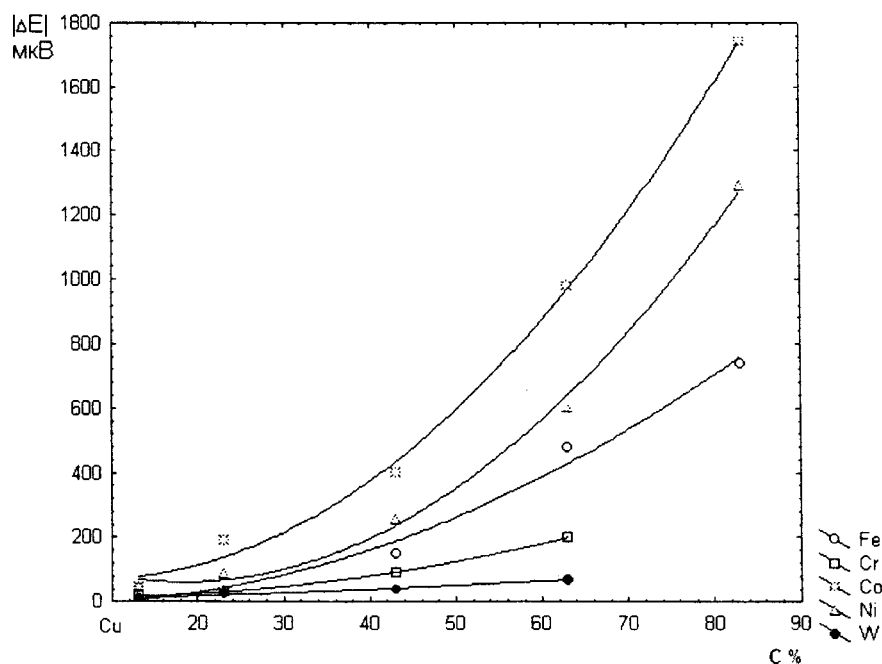


Рис.3. Зависимость $|\Delta E|$ от концентрации $C \%$ второго компонента в смеси на основе меди

Анализируя данные, приведенные на рис.2 и 3, видим, что увеличение в смеси количества второй фазы приводит к непрерывному возрастанию $|\Delta E|$. По характеру зависимостей можно утверждать, что кривые имеют параболический вид, что подтверждается малой чувствительностью ΔE при малых концентрациях 2-й фазы (10-15%). Наибольшим эффектом фазовой чувствительности обладают те материалы 2-й фазы, которой находятся далеко в ряду электропроводности [2]. Так кобальт и никель, замыкают ряд фазовой чувствительности к меди, а железо, находящееся в начале ряда показывает хорошую чувствительность, как для медных, так и для никелевых смесей.

Вольфрам, находящийся в непосредственной близости от меди в ряду электропроводности, показывает наименьшую чувствительность медных композиций, а в никелевых смесях имеет высокую чувствительность.

Параболический характер кривых зависимостей $\Delta E = f(C\%)$, указывает на то, что увеличение количества второй фазы изменяет, электрические свойства смеси. В монографии Б.Г. Лившица [2] указывается, что при равных величинах электропроводности фаз, зависимость термо-ЭДС будет линейной. Действительно, если учесть то обстоятельство, что у никеля и железа близкие значения электрического сопротивления, то зависимость ΔE для системы смесей никеля с железом будет практически линейной.

Если электрическое сопротивление смеси влияет на величину термо-ЭДС, то можно вычислить величину ΔE по относительному изменению удельного электрического сопротивления смеси и разнице термо-ЭДС чистых однофазных образцов. Для вычисления удельного сопротивления смеси 2-х фаз используем формулу из монографии [2].

$$\rho_{\text{смеси}} = \rho_1^c \cdot \rho_2^{1-c}$$

$\rho_{\text{смеси}}$ - удельное электрическое сопротивление смеси,

ρ_1, ρ_2 - удельное сопротивление 1-го 2-го материалов,

c - доля фазы в смеси.

Для расчета термо-ЭДС использовали формулу
$$\Delta E_{\text{расч.}} = \frac{\rho_{\text{см}} - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1} \Delta E_{\text{эт}}$$

Где, $\Delta E_{\text{эт}}$ - разность термо-ЭДС эталонных образцов чистых материалов, входящих в состав смеси в виде фаз.

Для всех композиций проведен расчет $\Delta E_{\text{расч.}}$ и сопоставлены с экспериментальными данными. Эти данные приведены в таблице.

Таблица. Расчетные и экспериментальные значения термо-ЭДС для смесей на основе меди с добавлением второго компонента (Ni, Cr, Fe, W, Co).

Первый компонент смеси	Второй компонент смеси	Концентрация 2-го компонента	$\Delta E_{\text{расч.}}, \text{ мкВ}$	
			Расчетное	Экспериментальное
Cu	Ni	20	178	95
		40	415	250
		60	725	600
		80	1140	1300
	Cr	23.7	63	31
		45.3	155	93
		65	280	200
		83	450	400
	Fe	22	106.	51
		43	183	150
		63	329	470
		82	523	440
	W	11.5	28	15
		23.5	48	31
		41	119	51
		64.9	221	68
	Co	20	281	200
		40	700	400
		60	1330	980
		80	2288	1750

Из таблицы видно, что во всех случаях экспериментальные значения термо-ЭДС оказались значительно меньше, чем расчетные, хотя зависимость получилась близкой к экспериментальной. Это различие возможно связано с тем, что на величину термо-ЭДС кроме электрической проводимости влияют дополнительные факторы, такие как размер частиц фаз, специфический наклеп, пористость образцов и неоднородность в распределении фаз. Учет этих факторов требует дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

Изменение фазового состава порошковых композиций вызывает соответствующее изменение термоэлектрических свойств.

Фазовая чувствительность метода термо-ЭДС зависит от местоположения в ряду электропроводности материалов электрода и анализируемой фазы.

РЕЗЮМЕ

У роботі була проведена серія експериментів по вимірі термо-ЄРС із порошковими системами, Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Cu, Ni-W, Cu-Fe, Cu-Cr, Cu-Co, Cu-Ni, Cu-W. Умови й методика готування систем виключили проміжні фазові стани, характерні для сплавів металів. Зроблено спробу, застосувати формулу для розрахунку термо-ЄРС за методикою [2]. У результаті отриманих даних і розрахунків встановлено, що одним з факторів які мають вплив на зміну термо-ЄРС при термоелектричному фазовому аналізі є зміна електропровідності. Подальші дослідження порошкових сумішей враховуючі як теплові процеси, так і процеси електропровідності дозволять надалі створити достовірну математичну модель, що точно описує процеси виникнення й зміни термо-ЄРС при фазовому аналізі термоелектричним методом

SUMMARY

In work a series of experiments on measurement thermo-EMF (thermo electric motive force) with powder systems, Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Cu, Ni-W, Cu-Fe, Cu-Cr, Cu-Co, Cu-Ni, Cu-W has been lead. Conditions and a technique of preparation of systems have excluded intermediate phase conditions characteristic for alloys of metals. Attempt is made, to apply the formula to calculation thermo-EMF by a technique [2]. As a result of the received data and calculations it is established, that one of factors influencing change thermo-EMF at the thermoelectric phase analysis is change electro-conductivity. The further researches of powder mixes taking into account both thermal processes, and processes electro-conductivity will allow creating in further the authentic mathematical model, precisely describing processes of occurrence and change thermo-EMF at the phase analysis by a thermoelectric method.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов М.В., Использование термоэлектрического метода для фазового анализа сплавов цветных металлов // Вестник Донецкого университета :Серия А, Естественные науки-2005. – Вып.1. – С.270-274.
2. Лившиц Б.Т., Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 285 с.
3. Денель А.К., Дефектоскопия металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 304 с.
4. Лухвич А.А., Шарандо В.И., Прогнозирование чувствительности термоэлектрической толщинометрии /Дефектоскопия/ №10,1990. – С.51-55.
5. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л., Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
6. Епифанов Г.И., Физика твердого тела. – М.: Высшая школа,1977. – 288 с.
7. Лухвич А.А., Каролик А.С., Шарандо В.И., Структурная зависимость термоэлектрических свойств и неразрушающий контроль. – Минск: Навука і тэхніка, 1990. – 192 с.

Надійшла до редакції 17.09.2005 р.

УДК 621.383

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИЕМНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ*В.В. Данилов, В.В. Жук, А.Ю. Липинский, А.Н. Рудякова***ВВЕДЕНИЕ**

Оптико-электронные системы (ОЭС) получили значительное развитие за последние 20-30 лет и, в частности, за последнее десятилетие. В настоящее время это системы стандартного вещательного и специального телевидения, а также промышленного (как черно-белого, так и цветного), тепловизионные установки специального и промышленного назначения, системы обнаружения, слежения и наведения, оптические системы обработки информации и многое другое.

Современные ОЭС работают в широком спектральном диапазоне оптического излучения (от ультрафиолетового до дальнего ИК-диапазона электромагнитного спектра).

Примечательно, что уровень развития и освоения ОЭС в настоящее время таков, что они могут устанавливаться на ИСЗ, пилотируемые и беспилотные летательные аппараты, наземные транспортные средства, использоваться в переносном варианте отдельным оператором. ОЭС позволяют уже сейчас получать изображение отдельной точечной и комбинации точечных целей при воздействии на приемное устройство различных по интенсивности и спектральному составу оптических фонов. При этом, как правило, оказывается возможным определение относительной координаты цели (или набора целей). С помощью современных ОЭС возможно получение контрастного изображения протяженных объектов при воздействии на вход аппаратуры различных оптических фонов.

Первоначально ОЭС строились на основе одноэлементных фоточувствительных в различных диапазонах оптического спектра приборах (фотоэлектронных умножителей, полупроводниковых фоторезисторах и фотодиодах). Обязательным элементом ОЭС первого поколения является оптико-механическая система сканирования, обеспечивающая просмотр необходимого поля зрения и обладающая, как правило, значительными весом и габаритами, малой надежностью и долговечностью, сравнительно невысоким быстродействием.

Вторым этапом создания ОЭС, стало их совершенствование, в части внедрения передающих вакуумных трубок (видиконы, кремниконы, суперортиконы и т.д.) вместо одноэлементных светочувствительных приборов. Это позволило исключить оптико-механическую часть и несколько расширить функциональные возможности аппаратуры в целом. Такая замена оказалась не везде возможной. Большие габариты, малая механическая прочность, высоковольтные источники питания, малая надежность и долговечность внесли определенные ограничения на развитие и применение ОЭС.

На третьем этапе развития ОЭС появились твердотельные многоэлементные приемники оптического излучения (МПОИ). Они с успехом сменили в системах сканирования вакуумные трубки, а миниатюрность исполнения и быстродействие позволило говорить о новом классе МПОИ.

В настоящей работе предложены физические модели фоторезистивных, фотодиодных, фототранзисторных и МДП элементов первичных преобразователей свет – электрический сигнал, а также на их основе структуры твердотельных многоэлементных приемников оптического излучения, проведен анализ функциональных возможностей МПОИ.

Физические модели и структуры построения многоэлементных приемников оптического излучения

Физический принцип работы подавляющего большинства МПОИ основан на внутреннем фотоэффекте в полупроводниковых материалах. В настоящее время существуют МПОИ на основе фоторезисторов, фотодиодов, фототранзисторов, фототиристоров, различных МДП и МДПДМ-структур с электронной и оптической коммутацией, которые позволяют обнаруживать и регистрировать излучение в различных диапазонах оптического спектра. Ниже приводится рассмотрение МПОИ на основе наиболее перспективных с точки зрения автора физических принципов действия и структур их построения.

1.1. Многоэлементные приемники на основе фоторезисторов

При воздействии излучения на объем полупроводника в нем возникает избыточная концентрация носителей заряда и, следовательно, изменяется проводимость, т.е. наблюдается фоторезисторный эффект. Приборы, в которых используется это явление, называют фоторезисторами [1-4].

В полупроводниковом фоточувствительном слое фоторезистора, находящемся и темноте, при определенной температуре имеется некоторая концентрация носителей заряда. Этими носителями, возникающими под действием термогенерации, определяется так называемая темновая проводимость фоторезистора. Оптическое излучение, падая на фоточувствительный слой фоторезистора, может генерировать в нем неравновесные носители заряда. Участвуя в электропроводности (при приложении внешнего электрического поля), они создают дополнительную проводимость, называемую фотопроводимостью. Общую проводимость фоторезистора называют световой.

Если бы существовал только процесс генерации носителей, то концентрация неравновесных носителей изменялась бы со временем по линейному закону. В действительности же по мере возрастания концентрации неравновесных носителей увеличивается обратный процесс – рекомбинация. В результате скорость рекомбинации достигает скорости генерации и устанавливается динамическое равновесие.

Проводимость фоторезисторов под действием потока излучения может меняться либо за счет межзонных переходов носителей, либо за счет их и переходов с примесных уровней. В соответствии с этим фоторезисторы подразделяются на собственные и примесные [5,6]. Для собственных фоторезисторных элементов используются полупроводники группы $A^{II}B^{VI}$: соединения CdS , $CdSe$, PbS , $HgCdTe$ и $PbSnTe$, а также соединения группы $A^{III}B^V$: $InSb$, $InAs$. Примесные фоторезисторные элементы МПОИ с высокой чувствительностью изготавливаются легированием монокристаллических кремния и германия. Диапазон спектральной чувствительности фоторезисторных элементов определяется шириной запрещенной зоны полупроводникового материала, на основе которого изготавливаются МПОИ [5].

Применение охлаждения фоточувствительного слоя позволяет увеличить интегральную чувствительность фоторезисторов, а также сместить максимум спектральной чувствительности и длинноволновую границу в сторону более длинных волн. Правда, при этом одновременно увеличивается инерционность фоторезисторов. Фоторезисторы на основе $InSb$, $HgCdTe$, $PbSnTe$ и ряда других материалов обладают чувствительностью лишь при охлаждении до азотных температур (77K, а иногда и до 5-15 K).

На практике необходимость охлаждения матричных фотоприемников представляет собой значительную трудность на пути создания многоэлементных приемников излучения и их использования в аппаратуре.

Основными характеристиками фоторезисторных элементов МПОИ являются (рис. 1): вольтамперная характеристика, световая (люксамперная) и спектральная.

Основными параметрами фоторезистивных МПОИ являются: порог чувствительности; удельная интегральная чувствительность; темновое сопротивление; постоянная времени (рис. 1); рабочее напряжение; допустимая мощность рассеяния.

Пороговая чувствительность фоторезисторных элементов МПОИ зависит от уровня флуктуационного сигнала, обусловленного собственными шумами, к которым относятся тепловой, генерационно-рекомбинационный, радиационный и избыточный со спектром вида $1/f$. Тепловой шум, называемый иногда шумом Джонсона и возникающий вследствие случайного движения носителей заряда в полупроводнике, находящемся в тепловом равновесии, определяется формулой Найквиста:

$$U_T = \sqrt{4kTR_T\Delta f}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура чувствительного элемента; R_T – величина омического сопротивления чувствительного элемента; Δf – ширина полосы пропускания усилительного тракта, следующего за МПОИ.

Генерационно-рекомбинационный шум вызывается статистическими флуктуациями скоростей генерации и рекомбинации носителей заряда. Спектральную плотность мощности этого вида шума можно вычислить из выражения

$$U_{z-p} = \frac{U_e \mu \sqrt{2\tau N}}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau)^2}}, \quad (2)$$

где N – концентрация носителей, обусловленная термической ионизацией и излучением фона; U – напряжение на чувствительном элементе, μ – подвижность носителей, e – заряд электрона, τ – время жизни носителей.

Радиационный (фоновый) шум возникает вследствие чувствительности прибора к фоновому излучению в широком спектральном диапазоне и может быть вычислен по формуле

$$\bar{U}^2 = 8g_\phi k 6T_\phi^5 S_u^2, \quad (3)$$

где g_ϕ – площадь чувствительного элемента; T_ϕ – температура фона; S_u – коэффициент преобразования фоторезистора.

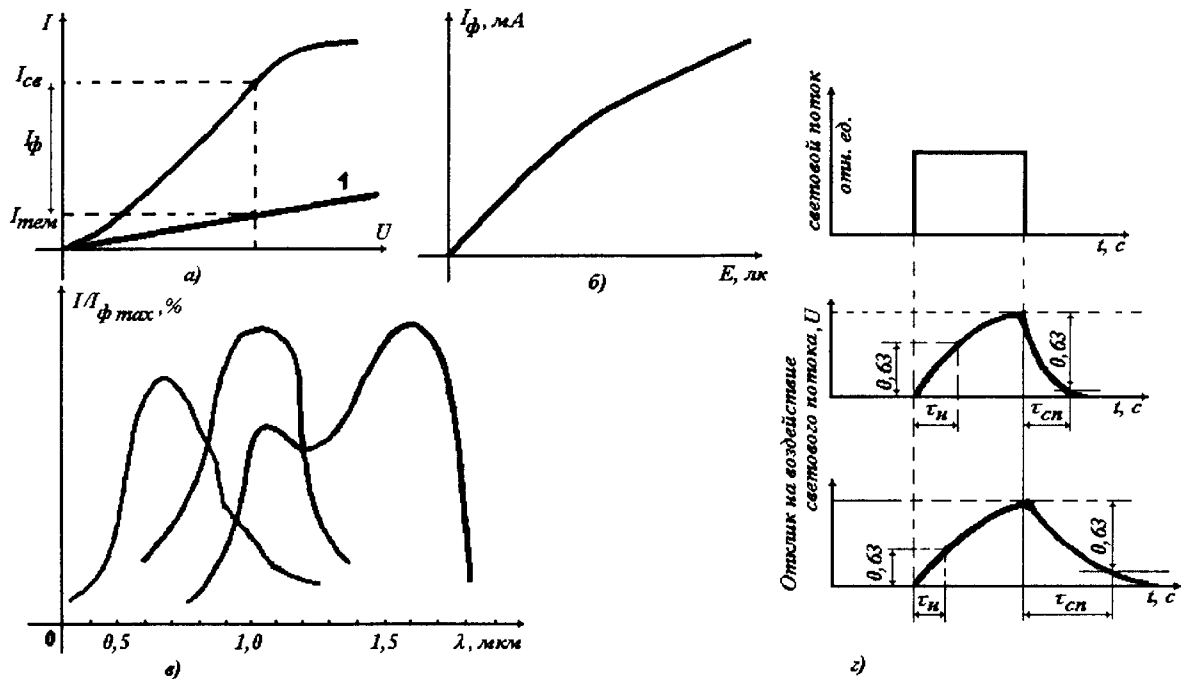


Рис. 1. Основные характеристики фоторезистивного элемента: (а) вольт-амперная характеристика (1 – в темноте, 2 – при освещении); (б) – люкс-амперная характеристика; (в) – удельные спектральные характеристики элементов из различных материалов; (г) – характеристики нарастания и спада напряжения сигнала при линейной и квадратичной рекомбинациях

Избыточный шум со спектром вида $1/f$ возникает в связи с недостатками технологии изготовления контактов и обработки чувствительной поверхности. Спектральная плотность мощности этого шума может быть определена так:

$$\overline{U}^2 = \frac{kT^\beta}{f^\alpha}, \quad (4)$$

где k, β, α – постоянные коэффициенты, определяемые на основе эксперимента ($\beta \approx 2, \alpha \approx 1$). На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость среднеквадратичного значения шума фоторезистора от частоты.

В области низких частот преобладает токовый шум. Граница этой области f_l лежит в пределах до 1000 Гц. В диапазоне частот до 10 кГц преобладающими являются генерационно-рекомбинационные шумы, а при частотах в десятки килогерц и выше основными шумами будут тепловые и радиационные.

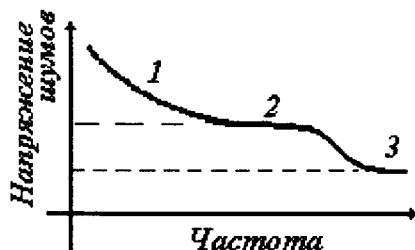


Рис. 2. Схематическое изображение распределения спектра мощности шума фоторезисторного элемента: 1 – избыточный шум; 2 – генерационно-рекомбинационный шум; 3 – тепловой шум

Возможные структуры построения многоэлементных приемников на основе фоторезисторов приведены на рис. 3. По своим характеристикам и возможности применения приведенные структуры неодинаковы. Причина – перекрестные связи между чувствительными элементами, проявляющиеся при опросе структуры. Перекрестные связи снижают пороговые и ухудшают временные характеристики структур, являются причиной появления ложных сигналов и искажений.

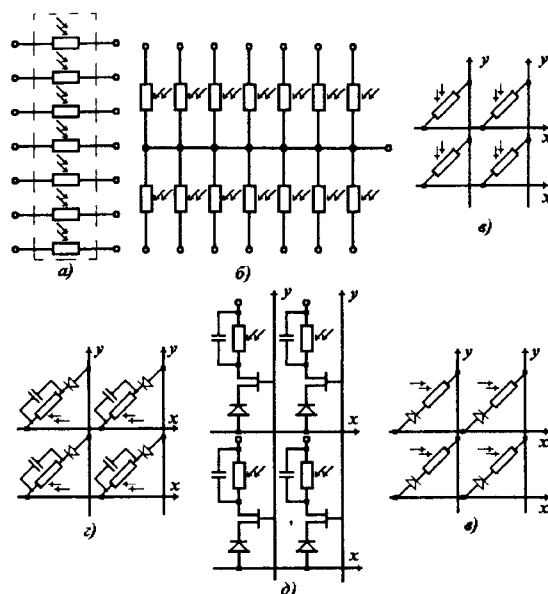


Рис.3. Структуры построения фоторезисторных МПОИ

Рассмотрим несколько упрощенную оценку некоторых наиболее перспективных фоторезисторных структур [7-14]. На рис.4а приведена функциональная схема фоточувствительной матрицы и коммутирующих ключей.

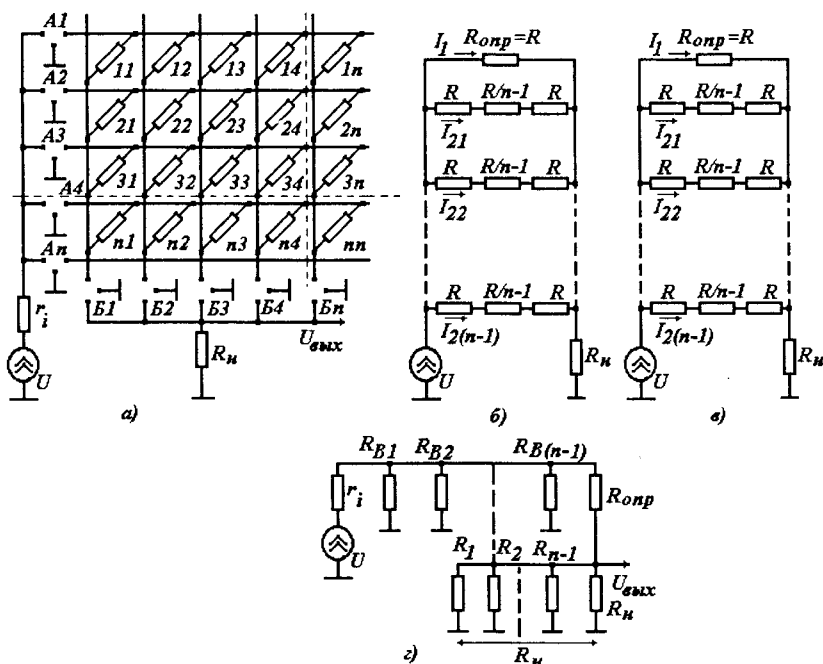


Рис.4. Функциональная и эквивалентная схема матрицы: (а) – опрос неосвещенного элемента неосвещенной матрицы; (б) – опрос неосвещенного элемента при одном освещенном в строке опрашиваемого; (в) – опрос элемента при 2, 3 и 4 – ом вариантах состояния ключей; (г) – опрос элементов при 3 и 4-ом вариантах состояния ключей

При опросе любого элемента матрицы, например $(n-1)(n-1)$, возможны следующие варианты состояния ключей, не участвующих в данный момент в работе:

- все свободные от опроса ключи строк А и столбцов Б разрывают цепь (ключи разомкнуты и имеют бесконечно большое сопротивление)
- все свободные от опроса ключи замыкаются на «землю» (имеют нулевое сопротивление)
- все свободные от опроса ключи Б замыкаются на «землю», а свободные от опроса ключи А разомкнуты
- все свободные от опроса ключи Б разомкнуты, а свободные от опроса ключи А замкнуты на «землю».

Анализ МПОИ на основе фоторезисторов при перечисленных вариантах состояния ключей проводился при следующих условиях:

- опрос неосвещенного элемента неосвещенной матрицы;
- опрос освещенного элемента при неосвещенной остальной части матрицы;
- опрос неосвещенного элемента в строке или столбце освещенного элемента при неосвещенной остальной матрице.

Указанные условия не исчерпывают всех возможных случаев. Однако они позволяют получить результаты, которые могут быть распространены на целый ряд более сложных случаев освещения фоторезисторной матрицы.

Условие 1. В качестве критерия оценки для анализа первого варианта состояния ключей было выбрано отношение вида

$$\frac{I_1}{\sum_{i=1}^{n-1} I_{2i}} = \frac{R_M}{R_{оп}} = M, \quad (6)$$

где R_M – сопротивление всей матрицы; $R_{оп}$ – сопротивление опрашиваемого элемента; I_1 – ток через опрашиваемый элемент; I_{2i} – ток через параллельную ему ветвь с неопрашиваемыми элементами.

Для простоты анализа необходимо сделать следующие допущения:

- ключи идеальные т.е.: $R_{замк} = 0$; $R_{разомк} = \infty$;
- коммутируемые элементы матрицы подключаются к генератору напряжения U ;
- сопротивление нагрузки R_n соизмеримо по величине с $R_{оп}$, все элементы матрицы идентичны и имеют равные номиналы.

На рис.4 приведены эквивалентные схемы матрицы при опросе с различными условиями освещенности. Считая, что при освещенности сопротивление элемента матрицы становится равным $r = \frac{R}{k}$ (где k – коэффициент изменения величины сопротивления при освещении), можно получить следующие значения величины M для матриц с числом элементов $n = 11 \cdot 11$ и $n = 100 \cdot 100$ без диодного ключа в каждом элементе и с диодным ключом в каждом чувствительном элементе матрицы (табл. 1 и 2).

Сравнение значений величины M приведенных в табл. 1 и 2, позволяет заключить, что величина M тем больше, чем меньше элементов в матрице и чем больше кратность изменения сопротивления фоторезисторного элемента матрицы при освещении. Из этих таблиц видно, что условия освещения матрицы играют тоже значительную роль в качестве получаемой информации о пространственном распределении яркости цели и фона.

Таблица 1. Численные значения отношения токов в чисто фоторезисторной структуре

Условия опроса элементов матрицы	К К	$I_1 / \sum_{i=1}^{n-1} I_{2i}$	
		$n=11$	$N=100$
Опрос неосвещенного элемента неосвещенной матрицы	110	0,21	0.0203
Опрос освещенного элемента при неосвещенной остальной части матрицы	110	2.1	0.201
Опрос неосвещенного элемента находящегося либо в строке либо в столбце освещенного элемента*	110	0,195	0,0199
*При этом наблюдается так называемое явление «креста» – перекрестные искажения, проявляющиеся в том, что на экране ВКУ наблюдается светящийся крест, в центре которого находится передаваемая освещенная точка.			

В качестве критерия оценки для анализа 2, 3 и 4-го вариантов состояния ключей было выбрано значение величины выходного сигнала $U_{вых}$. Эквивалентные схемы опроса элементов матрицы для этих вариантов состояния ключей имеют одинаковую структуру, и в общем случае их можно представить как одну эквивалентную схему.

Таблица 2. Численные значения отношения токов в фоторезисторнодиодной структуре

Условия опроса элементов матрицы	K K	$I_1 / \sum_{i=1}^{n-1} I_{2i}$	
		n = 11	n = 100
Опрос неосвещенного элемента неосвещенной матрицы	10	1,22	0,03
Опрос освещенного элемента неосвещенной матрицы*	110	12,2	0,3
Опрос освещенного элемента неосвещенной матрицы	1100	122	3
* Поскольку диод элемента матрицы выполняет роль дополнительного ключа, то влияние освещенного элемента на выходной ток при опросе неосвещенного элемента можно не учитывать.			

Из рис. 4г видно, что параллельно нагрузочному сопротивлению и генератору напряжения подключается ряд дополнительных ветвей, которые изменяют величину выходного сигнала. При этом значение выходного напряжения выглядит так:

$$U_{вых} = U \frac{R_M R'_H}{(r_r + R_M)(R_{онп} + R'_H)} = U \frac{R_M}{r_r + R_M} \cdot \frac{R'_H}{R_{онп} + R'_H}, \quad (7)$$

где $R_M = R_{онп} \parallel \frac{1}{\sum_{j=1}^{n-1} \frac{1}{R_{Bj}}}$ – сопротивление матрицы, измеренное между шиной строки, находящейся под

напряжением опроса и «землей», и включающее сопротивление нагрузки R_H ; n – число элементов в столбце или строке; R_{Bj} – сопротивление ветви, подключаемой коммутатором параллельно цепи генератора и цепи опроса; $R_{онп}$ – сопротивление опрашиваемого элемента; $R'_H = R_H \parallel \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{R_i}}$, где R_i – сопро-

тивление ветви, подключаемой коммутатором параллельно сопротивлению нагрузки R_H .

$$\text{Если генератор идеален } (r_i = 0), \text{ то } U_{вых} = \frac{R'_H}{R_{онп} + R'_H}, \quad (8)$$

и тогда величина $U_{вых}$ зависит только от сопротивления $R_{онп}$ и эквивалентного сопротивления нагрузки.

Анализ позволяет сделать общий вывод [8.11], что для ослабления зависимости выходного сигнала от состояния неопрашиваемого в данный момент элемента матрицы необходимо уменьшать внутреннее сопротивление генератора напряжения r_i , а также зависимость эквивалентного сопротивления нагрузки R'_H от изменения величины сопротивления фоточувствительных элементов матрицы при изменении освещенности. Детальное рассмотрение 2,3 и 4-го условий дает следующие результаты.

Условие 2. Все свободные от опроса ключи замыкаются на «землю».

Значения R'_H и $U_{вых}$ при различных условиях опроса сведены в табл. 3. Рассмотрение данных таблицы позволяет заключить, что, во-первых, при $r_{i=0}$ искажение сигнала возникает при опросе только тех элементов матрицы, которые расположены в столбце освещенного элемента; во-вторых, $U_{вых}$ при четвертом условии опроса в K раз больше, чем при третьем.

На практике фактическое напряжение генератора изменяется при переходе от опроса одного элемента к опросу другого, в зависимости от освещенности элементов матрицы. Наглядно на приемном экране этот эффект проявляется в наличии более темной, чем фон, горизонтальной полосы со светящейся на ней точкой освещенного элемента. Эта горизонтальная полоса вместе с вертикальной (полученной вследствие изменения сопротивления R_H) дает черный «крест» со светящейся в перекрестье точкой освещенного элемента. Горизонтальная и вертикальная полосы «креста» будут иметь различную освещенность, так как эти полосы получаются из-за различных, хотя и связанных друг с другом эффектов.

Таблица. 3. Значения R'_H и $U_{вых}$ при различных условиях освещенности матрицы

Условия опроса элементов матрицы	Значение R'_H	Значение $U_{вых}$
Опрос неосвещенного элемента неосвещенной матрицы	$\frac{R_H R}{R_H(n-1)+R}$	$U \frac{R_H}{nR_H+R}$
Опрос освещенного элемента при неосвещенной остальной части матрицы	$\frac{R_H R}{R_H(n-1)+R}$	$U \frac{kR_H}{R_H(n-1+k)+R}$
Опрос неосвещенного элемента при наличии m одинаково освещенных элементов в столбце опрашиваемого	$\frac{R \cdot R_H}{R_H[m(k-1)+n-1]+R}$	$U \frac{R_H}{R_H[m(k-1)+n-1]+R}$
Опрос освещенного элемента при наличии m одинаково освещенных элементов в столбце опрашиваемого	$\frac{R \cdot R_H}{R_H[(m+1)(k-1)+n]+R}$	$\frac{k \cdot R_H}{R_H[(m+1)(k-1)+n]+R}$
Опрос неосвещенного элемента при наличии p одинаково освещенных элементов строки*	$U_\phi = U \frac{R}{r_r \left[(n-1-p) + pk + \frac{R}{R_0} \right] + R}$	

* При этом изменению подвергается напряжение генератора

Условие 3. Свободные от опроса ключи столбцов «Б» замыкаются на «землю», свободные от опроса ключи «А» разрываются.

При такой коммутации уменьшение сигнала из-за освещенных неопрашиваемых элементов матрицы будет меньше, чем во втором варианте вследствие увеличения сопротивления ветвей, включаемых параллельно нагрузке. Однако появляется дополнительная зависимость выходного сигнала от освещенности элементов, не входящих в столбец и строку опрашиваемого элемента. Вид искажений на приемном экране будет тот же, что и во втором варианте, но вертикальная темная полоса при наличии освещенного элемента в ней несколько «светлее», т.е. приближается к яркости фона.

Условие 4. Свободные от опроса ключи строк «А» замыкаются на «землю», свободные от опроса ключи столбцов «Б» размыкаются.

В этом случае сопротивление цепи опроса такое же, как и во втором варианте, изменилась лишь величина сопротивления ветвей R_{bi} , подключаемых параллельно цепи опроса:

$$R_{bi} = \frac{R}{k} + \frac{1}{\sum_{m=1}^{n-1} \frac{k_m}{R}}, \quad (9)$$

где k – кратность освещенности элемента в строке опрашиваемого; k_m – кратность освещенности диагонального элемента.

Так как R_{bi} увеличивается, то зависимость $U_{вых}$, определяемого в соответствии с формулой (7), от изменения освещенности элементов строки опрашиваемого и диагональных элементов уменьшается.

На экране ВКУ это проявляется как уменьшение «черноты» горизонтальной полосы от освещенного элемента.

Следует отметить, что значение сопротивлений ключей имеют конечные величины. Поэтому описанные эффекты будут проявляться в большей или меньшей степени. Для полного устранения паразитных эффектов, вызванных связью элементов через соединяющие их шины опроса, необходимо ставить на каждый элемент свой идеальный ключ.

1.2. Фотодиодные многоэлементные приемники оптического излучения

Физика работы фотодиода основана на использовании односторонней проводимости p - n перехода. Фотоприбор на основе p - n перехода может использоваться в схемах с внешним источником питания и без него. Режим работы прибора с внешним источником питания называют фотодиодным, а без внешнего

источника – режимом генерации фото – ЭДС. Последний режим не нашел применения в МПОИ, так как он не позволяет получить высокого быстродействия и необходимого уровня выходного сигнала.

При фотодиодном режиме p - n переход подключается в цепь в запирающем направлении, последовательно с внешним источником питания (рис. 5а). Без освещения через фотодиод протекает так называемый темновой ток I_T , обусловленный в основном термогенерированными неосновными носителями. При освещении p - n перехода вследствие возбуждения дополнительного числа неосновных носителей (электронов в p -области и дырок в n -области) обратный ток увеличивается пропорционально величине освещенности, вызывая падение напряжения на нагрузочном сопротивлении. Для выполнения этого необходимо, чтобы толщина n -области была меньше диффузионной длины, и обеспечивалось бы попадание дырок в p -область до их рекомбинации.

В фотодиодном режиме величина фототока практически не изменяется при включении большого сопротивления нагрузки, что позволяет получить большую амплитуду выходного сигнала.

Фотодиоды обладают высоким быстродействием, объясняющимся низкой величиной емкости p - n перехода и уменьшением времени диффузии неосновных носителей при приложении обратного смещения. Кроме того, так как глубина залегания p - n перехода, как правило, меньше диффузионной длины, постоянная времени фотодиода и его частотные характеристики определяются не временем жизни неосновных носителей, а временем их диффузии до p - n перехода.

Для фотодиодного режима ток во внешней цепи при условии воздействия потока излучения можно определить из выражения

$$I = I_\phi - I_s \left(e^{\frac{U_R - U}{U_T}} - 1 \right), \quad (10)$$

где U_R – падение напряжения на сопротивлении нагрузки; U_T – температурный потенциал; I_s – ток насыщения через p - n переход в запирающем направлении; U – напряжение питания.

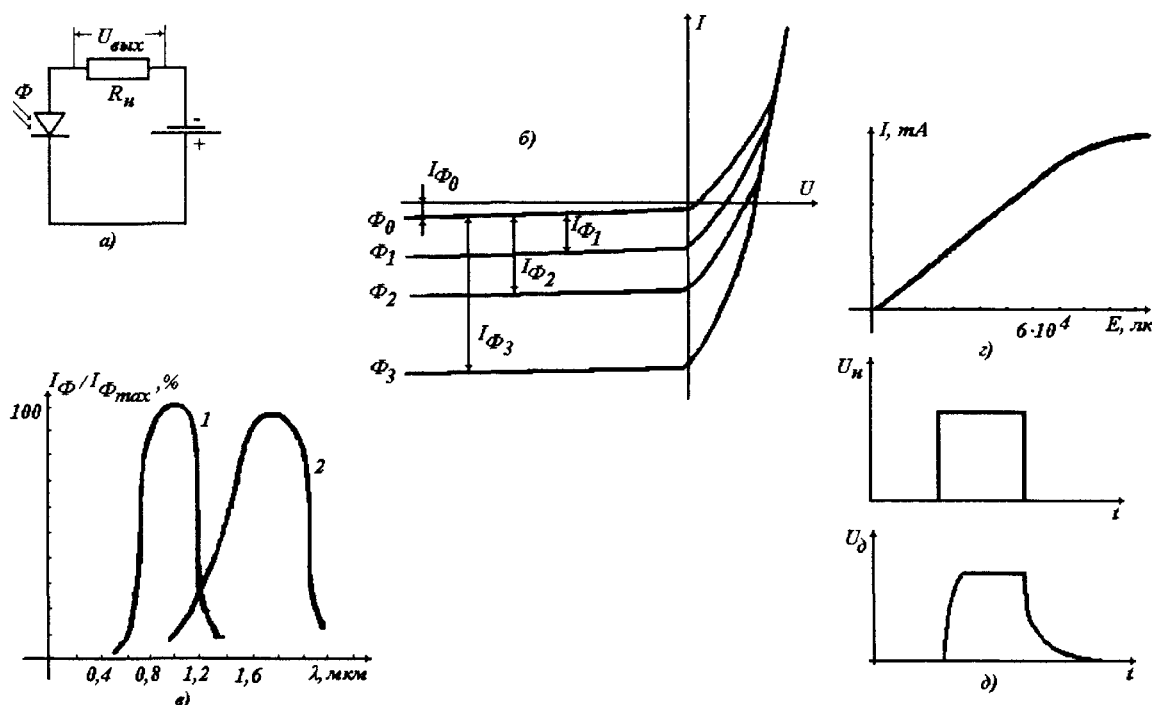


Рис. 5. Основные характеристики фотодиодного элемента: (а) – фотодиодный режим включения, (б) – вольт-амперная характеристика, (в) – спектральная характеристика, (г) – люкс-амперная характеристика, (д) – релаксационная характеристика

Работа фотодиода при напряжении обратного пробоя может привести к лавинному умножению [7,8,11,12]. Благодаря этому можно существенно увеличить отношение сигнал/шум и снизить порог чувствительности на высоких частотах МПОИ на основе использования такого режима работы. Усиление тока за счет этого эффекта приводит к тому, что для умеренно больших световых уровней и высокого лавинного умножения чувствительность определяется отношением сигнала к квантовому шуму. Для низких световых уровней и малого лавинного умножения отношение сигнал/шум и порог чувствительности

ограничиваются тепловым шумом. Коэффициент лавинного умножения M определяется средним числом электронно-дырочных пар после лавинного умножения, возбужденных единичной парой, вошедшей в p - n переход. Зависимость M от величины напряжения имеет вид

$$M^{-1} \sim 1 - \left(\frac{U}{U_B} \right)^n,$$

где U_B – напряжение пробоя; $n = 1,4 \div 4$ в зависимости от использованного полупроводникового материала.

Помимо уже описанных приборов, для получения МПОИ могут быть использованы диоды Шоттки. Физика работы фотодиода Шоттки основана на фотоэлектрическом эффекте раздела металл-полупроводник [5,6]. Фотодиодные МПОИ на основе барьеров Шоттки наилучшим образом могут быть использованы для регистрации более коротковолнового УФ – излучения ($\lambda < 0,45$ мкм).

Наиболее распространенными материалами для получения фотодиодных МПОИ служат кремний и германий, обеспечивающие возможность использования приборов при комнатной температуре. За последнее время [12] получены положительные результаты в разработке фотодиодов и многоэлементных структур на их основе с применением соединений группы $A^{III}B^V$: GaAs, GaAlAs, InAs, InSb, CdSe ($\lambda = 1 \div 15$ мкм), функционирующих при температуре 77 – 200 К. Получены фотодиодные МПОИ с высокими фотоэлектрическими параметрами на основе CdHgTe, PbSnTe, а также на основе PbS, PbSe, PbTe [7,8].

К основным характеристикам фотодиодных элементов МПОИ следует отнести вольтамперную характеристику, спектральную, люкс-амперную и характеристику релаксационного процесса (рис.5б, в, г).

Основными параметрами фотодиодных элементов МПОИ являются следующие: интегральная токовая чувствительность; темновой ток; темновое сопротивление; напряжение (ток) шума; пороговая чувствительность; постоянная времени.

Пороговая чувствительность фотодиодных элементов МПОИ зависит от уровня флюктуационного сигнала, обусловленного собственными шумами, к которым относятся дробовый, тепловой, токовый, радиационный.

Выражение для определения дробового шума имеет вид

$$I_D^2 = 2eI\Delta fA, \quad (11)$$

где I – ток, протекающий через фотодиодный элемент.

Среднеквадратичное значение теплового шума может быть определено выражением вида:

$$I_T^2 = 3kTR_G^{-1}\Delta f. \quad (12)$$

Среднеквадратичное значение токового $\frac{1}{f}$ шума, являющегося одной из основных составляющих,

можно вычислить как

$$I_i^2 = A\sqrt{U} \frac{\Delta f}{f}, \quad (13)$$

где U – обратное напряжение фотодиодного элемента; A – коэффициент пропорциональности. Радиационный шум вычисляют в соответствии с выражением:

$$\sqrt{i_w^2} = S\sqrt{8kT\Phi\Delta f}, \quad (14)$$

где Δf – ширина полосы частот.

Основными являются первые три составляющие, а в области низких частот основную роль играет токовый шум, который с возрастанием частоты уменьшается до уровня белого шума.

В аппаратуре фотодиодные МПОИ могут использоваться в двух режимах: постоянного тока и накопления зарядов. Чаще используется второй режим.

Режим накопления заряда может быть пояснен с помощью процесса разряда емкости обратносмещенного p - n перехода при разрыве внешней цепи. Так, при освещении p - n перехода генерируются неосновные носители заряда, разделяющиеся областью объемного заряда, что приводит к возрастанию скорости разряда емкости p - n перехода. Выражение для скорости разряда обратносмещенного p - n перехода имеет следующий вид:

$$\frac{dU}{dE} = \frac{1,2\lambda P\eta}{C/S}, \quad (15)$$

где η – квантовая эффективность; P – мощность падающего на прибор излучения; C/S – удельная емкость p - n перехода.

Разряд емкости обратносмещенного $p-n$ перехода приводит к уменьшению напряжения на фотодиоде, пропорциональному интенсивности излучения P и времени облучения t . При подключении фотодиода к внешнему источнику питания через него протекает зарядный ток, который пропорционален степени разреженности емкости $p-n$ перехода. Заряд на емкости обратносмещенного перехода равен [8]:

$$Q = CU, \quad (16)$$

причем $C = SC_0U^{-n}$, где S – площадь $p-n$ перехода; C_0 – постоянная, зависящая от типа материала, используемого при изготовлении; n – постоянная, зависящая от типа $p-n$ перехода. Путем дифференцирования (16), можно получить выражение для разрядного тока

$$\frac{dQ}{dT} = C \frac{dU}{dt} + U \frac{dC}{dt} = -I_{зар}. \quad (17)$$

Соответствующее изменение заряда емкости $p-n$ перехода при освещении его потоком излучения мощностью P равно [6]:

$$\Delta Q = Q_0 - SC_0[U(T)]^{-n}. \quad (18)$$

Считывание информации с фотодиода, работающего в режиме накопления, осуществляется путем подачи импульса обратного смещения. Наибольшее распространение получили схемы, приведенные на рис.6.

Практический интерес представляет сопоставление чувствительностей фотодиодных МПОИ, работающих в режиме накопления и в режиме постоянного тока [9-14].

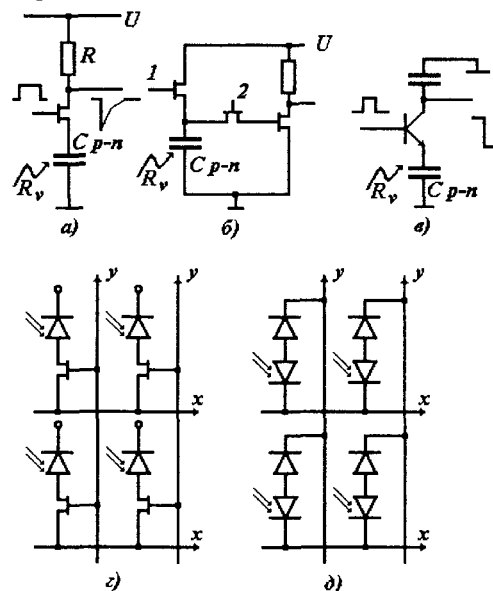


Рис.6. Возможные структуры построения фотодиодных МПОИ

При облучении потоком оптического излучения фотодиодного элемента в нем генерируются электроны и дырки, разделяемые $p-n$ переходом. Числа образуемых электронов и дырок в единицу времени в единичном объеме, которое можно обозначить Δn и Δp соответственно, пропорциональны поглощаемой в единицу времени единичным объемом световой (лучистой) энергии. Если интенсивность света равна I , то количество световой энергии, поглощаемой в единицу времени в слое площадью 1 см^2 и толщиной dx (x – направление распространения света), пропорционально I и толщине слоя dx :

$$-dI = kI dx, \quad (19)$$

где K – коэффициент поглощения.

Количество световой энергии, поглощаемой в единицу времени в единичном объеме, равно

$$-\frac{dI}{dx} = kI. \quad (20)$$

Таким образом Δn и Δp пропорциональны величине kI :

$$\Delta n = \Delta p = \beta kI, \quad (21)$$

где β – коэффициент пропорциональности.

Если допустить, что при постоянной температуре окружающей среды число термогенерированных носителей в том же единичном объеме в единицу времени постоянно, то величина отношения фототока к

величине темнового тока I_{Φ} / I_T – величина постоянная для данного фотодиодного элемента при неизменных температуре фотослоя и интенсивности облучения. Следовательно, в основном чувствительность к потоку излучения фотодиодного элемента определяется характеристиками полупроводникового материала и структурой $p-n$ перехода.

Использование фотодиодных элементов в режиме накопления позволяет получить большую величину электрического сигнала, выделяемого на R_H , в сравнении с режимом постоянного тока. Однако режим накопления заряда снижает быстродействие ШОИ. Указанное различие в величине выходного сигнала приводит к необходимости иметь в каждом элементе в режиме постоянного тока при обнаружении пороговых сигналов малощумящие усилители (порядка $0,01 \text{ мкВ/Гц}^{1/2}$), в то время как при режиме накопления требования к усилительным элементам значительно ниже.

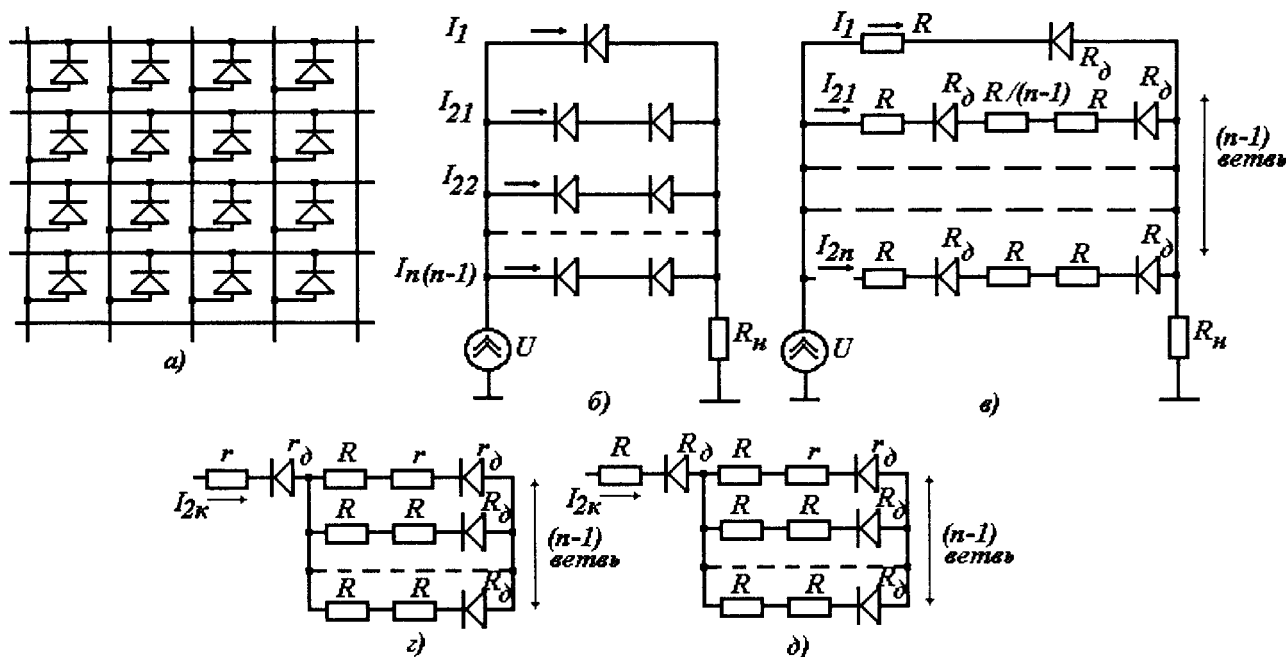


Рис.7. Схема включения элементов в матрицу (а), упрощенная эквивалентная схема опроса элемента в матрице (б, в, г, д)

Включение фотодиодных элементов в матрицу показано на рис.7а. Проводя анализ по аналогии с фоторезисторными МПОИ в соответствии со схемой опроса матрицы, имеем:

- опрашиваемый элемент включен в непроводящем направлении;
- элементы, находящиеся в одной столбце или в одной строке с опрашиваемым, включены в непроводящем направлении;
- остальные элементы включены в проводящем направлении.

Эквивалентная схема опроса матрицы приведена на рис.7б. Диоды, включенные в проводящем направлении, из рассмотрения исключаются как не играющие существенной роли при опросе элементов матрицы.

Ток, протекающий через нагрузку без освещения, определяется в виде:

$$I_n \cong I_1 [1 + (n-1)] = I_1 n. \quad (21)$$

Если освещен один элемент, то при его опросе $\Delta I_n = \Delta I_{осв}$, т.е. изменение тока в нагрузке пропорционально освещенности элемента. При опросе неосвещенного элемента в строке или столбце освещенного последний включается в одной из параллельно включенных опрашиваемому элементу ветвей последовательно с неосвещенными. Следовательно, ток в нагрузке будет равен темновому току неосвещенного элемента.

Наибольший интерес представляет случай двух освещенных элементов и опроса неосвещенного элемента, индекс которого совпадает с индексом строки одного из освещенных элементов, а индекс его столбца с индексом столбца второго освещенного элемента. В этом случае оба освещенных элемента включены в одну ветвь, параллельную опрашиваемому элементу, и ток этой ветви равен току освещенного диода. В результате на выходе возникает ложный сигнал освещенности опрашиваемого элемента. Иные комбинации такого результата не дают. При произвольной освещенности более двух элементов отличить ложные сигналы от истинных очень сложно. Для устранения этого явления необходимо усложнять схему коммутации, например, включать в состав элементов матрицы дополнительные ключи. В ра-

боте [8] приведен анализ матрицы со структурой фотодиод-резистор. Эквивалентная схема опроса такой структуры приведена на рис. 7а, з, д. В качестве критерия оценки выбрано отношение $I_1 / \sum_{i=1}^{n-1} I_{2i}$. Результаты анализа сведены в табл. 4. Искажения в такой матрице представляют собой комбинацию фотодиодной и фоторезисторной матрицы: ложный сигнал появляется в тех же условиях, что и в рассмотренном ранее примере, а амплитуда этого сигнала подчиняется закономерностям фоторезисторной матрицы.

Таблица 4. Численные значения отношения токов
для $k = 10$, $l = 100$, $R_p = 10^4$ Ом, $R_d = 10^6$ Ом

Условия опроса элементов матрицы	$I_1 / \sum_{i=1}^{n-1} I_{2i}$	
	$n = 11$	$n = 100$
Опрос неосвещенного элемента неосвещенной матрицы	0,08	0,008
Опрос освещенного элемента при неосвещенной остальной части матрицы	0,2	0,02
Опрос освещенного элемента при двух освещенных в кресте опрашиваемого	0,076	0,0076

1.3. Фототранзисторные многоэлементные полупроводниковые приемники излучения

В настоящее время существуют фототранзисторные МПОИ как на основе биполярных, так и на основе униполярных фототранзисторов. Физика работы биполярного фототранзисторного элемента МПОИ основана на изменении потенциала базы относительно эмиттера за счет накопления носителей, генерированных потоком излучения, в базовой области прибора. Биполярный фототранзисторный элемент состоит из трех контактирующих областей полупроводникового материала (n - p - n или p - n - p типа). К источнику питания фототранзисторный элемент подключается так, что эмиттерный p - n переход оказывается смещенный в прямом, а коллекторный переход в обратной направлении. Ток во внешней цепи определяется неосновными носителями, инжектированными через эмиттерный переход и дошедшими сквозь базовую область до коллекторного перехода. Большая часть инжектированных из эмиттера носителей достигает коллекторного перехода лишь в случае, если толщина активной части базы будет много меньше диффузионной длины электронов.

При отсутствии внешнего освещения через прибор протекает темновой ток, обусловленный током утечки обратносмещенного коллекторного перехода. Излучение, падающее на область базы, образует пары электрон-дырка, которые диффундируют в направлении эмиттерного и коллекторного переходов и разделяются соответствующими потенциальными барьерами. В результате увеличивается ток эмиттера, инжектируемый в базовую область, а следовательно, и ток коллектора, увеличение которого приводит к увеличению тока во внешней цепи, т.е. небольшое увеличение разности потенциалов на эмиттерном переходе при освещении сильно увеличивает ток во внешней цепи, обеспечивая высокую чувствительность фототранзисторного элемента.

Из-за наличия эмиттерного перехода темновой ток фототранзисторного элемента больше темнового тока фотодиодного элемента. В отличие от малого значения ($\cong 1$) квантового выхода фотодиодного элемента последний у фототранзисторного элемента может достигать 100 и более.

Величина коэффициента усиления фототранзисторного элемента составляет несколько сотен и может быть определена по формуле [6]

$$k = \frac{l_D^8}{\omega} \cdot \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha \omega}{2l_D^8}}, \quad (22)$$

где $\alpha = \frac{\sigma_2}{\sigma_8} \cdot \frac{l_D^3}{l_D^8}$; σ_2 и l_D^3 – проводимость и длина диффузионного смещения неосновных носителей в эмиттере; σ_8 и l_D^8 – проводимость и длина диффузионного смещения неосновных носителей для базовой области.

В реальных схемах фототранзисторные элементы могут подключаться не только по схеме оборванной базы (рис. 8), но и по схеме стабилизации режима работы фототранзистора (рис. 9).

Материалами для изготовления фототранзисторных МПОИ служат германий, кремний и арсенид галлия. Это обстоятельство ограничивает область спектральной чувствительности фототранзисторных элементов видимым и ближним ИК-диапазоном спектра. Объясняется это тем, что до настоящего времени не удалось получить прибора с двумя $p-n$ переходами на других фоточувствительных материалах, обладающего сколько-нибудь удовлетворительными параметрами. К основным характеристикам фототранзисторных элементов следует отнести вольтамперную, люкс-амперную, спектральную и характеристику релаксационного процесса (рис.10).

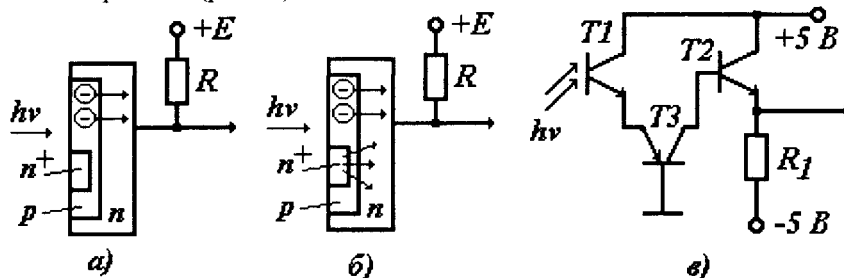


Рис.8. Включение элемента по схеме «оборванной базы»: (а) – фотодиодный режим; (б) – фототранзисторный режим; (в) – схема с повышенным быстродействием

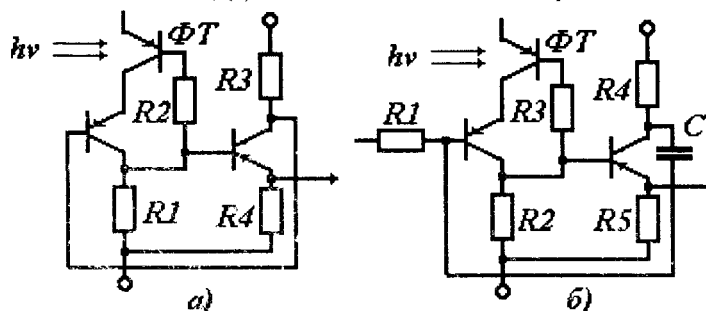


Рис.9. Схемы стабилизации режима работы фототранзисторного элемента: (а) – обратная связь по постоянному току; (б) – обратная связь по переменному току

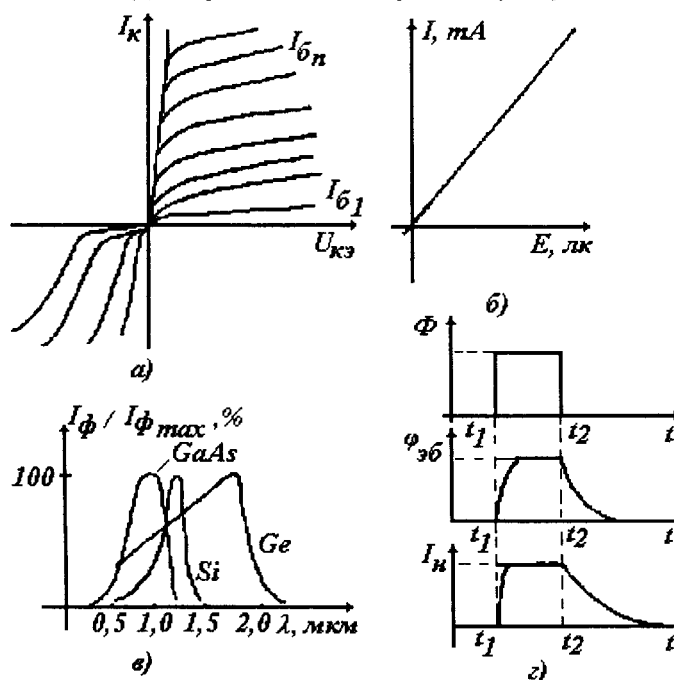


Рис.10. Основные характеристики фототранзисторного элемента: а – вольтамперная; б – люкс-амперная; в – спектральная; г – релаксационная [8]

Основными параметрами фототранзисторных элементов являются следующие: интегральная токовая чувствительность; порог чувствительности; темновой обратный ток коллектора; постоянная времени; коэффициент усиления фототока; номинальное рабочее напряжение.

Порог чувствительности фототранзисторного элемента зависит от уровня флюктуационного сигнала, обусловленного собственными шумами, к которым относятся тепловой, дробовой, избыточный и радиационный шумы.

Тепловой шум определяется формулой Найквиста

$$e_{ш}^{-2} = 4\phi_T e R \Delta f, \quad (23)$$

где $\phi_T = \frac{kT}{e}$ – температурный потенциал. Этот вид шума практически не зависит от частоты.

Величина дробового шума определяется формулой Шоттки:

$$i_{ш}^{-2} = 2e \left| \sum I \right| \Delta f, \quad (24)$$

где: $\left| \sum I \right|$ – сумма постоянных составляющих всех токов независимо от их направления. Этот вид шума тоже не зависит от частоты.

Уровень избыточного шума $\frac{1}{f}$ определяется в основном качеством обработки поверхности кристалла вблизи переходов.

Радиационный шум может быть рассчитан по формуле (14). Зависимость коэффициента шума от частоты показана в [7,8]. В области низких частот коэффициент шума возрастает в результате увеличения избыточного шума. В диапазоне частот от f_1 до f_2 заключена область белого шума. На высших частотах коэффициент шума растет из-за увеличения тока рекомбинации в базовой области.

Следует отметить, что фототранзисторным элементом МПОИ можно управлять не только с помощью света, но и электрическими сигналами. Фототранзисторный элемент, имея в K раз больший коэффициент передачи в сравнении с фотодиодом, позволяет получать в реальных измерительных системах лучшее, чем у фотодиода, отношение сигнала к шуму, а также использовать меньшую нагрузку, что упрощает его согласование с входом последующего полупроводникового усилителя.

Включение элемента по схеме с оборванной базой обеспечивает минимальный темновой ток, однако при малых токах и коэффициент усиления невелик. При замере слабых световых потоков шум коллекторного фотодиода при таком включении минимален.

Включение фототранзисторного элемента по схеме обычного биполярного транзистора (рис. 9) позволяет работать в оптимальном режиме по быстродействию и усилению. Однако при этом в цепи протекает достаточно большой темновой ток, являющийся основной причиной шума.

Униполярные фототранзисторные МПОИ в основном создаются на основе МДП-структур. *Следует различать два типа фототранзисторных элементов:* в первом ток обусловлен электронами, и такой прибор называют *n*-канальным, во втором ток обусловлен дырками, и такой прибор называют *p*-канальным. Наибольшее распространение получили *p*-канальные фототранзисторные МПОИ.

Физика работы МДП-фототранзисторного элемента *определяется состоянием приповерхностного слоя полупроводникового материала*, который может находиться в трех состояниях: *обогащения, объединения и инверсии*, в зависимости от знака и плотности заряда носителей, которые могут образовываться как за счет термогенерации, так и за счет генерации под действием потока оптического излучения. Указанные состояния показаны на рис.11.

Режим обогащения. В режиме обогащения границы энергетических зон вблизи поверхности полупроводника *n*-типа изгибаются вниз. С этим связано возникновение электрического поля, которое приводит к увеличению концентрации электронов на поверхности, т.е. к появлению в узком обогащенном слое объемного заряда Q_A (на единице площади). Этот случай показан на рис.11а. Прикладывая соответствующее внешнее поле, притягивающее электроны к поверхности, можно обеспечить режим обогащения в приповерхностном слое полупроводника. При этом тип проводимости этого слоя сохраняется, но значение его проводимости выше по сравнению с проводимостью подложки.

Режим обеднения. В этом режиме, показанном на рис. 11б, границы зон у поверхности изгибаются вверх. В результате концентрация электронов у поверхности ниже, чем в объеме, что приводит к «обнажению» связанного положительного заряда Q_B , обусловленного ионами легирующей примеси. Ограничимся рассмотрением плоской модели. Будем считать, что обедненная область отделена от объема полупроводника четкой и резкой границей, а напряженность электрического поля при этом является линей-

ной функцией. Тогда суммарный заряд, накопленный в обедненной области толщиной x_d на единицу площади поверхности, равен

$$Q_B = qN_D x_D, \quad (25)$$

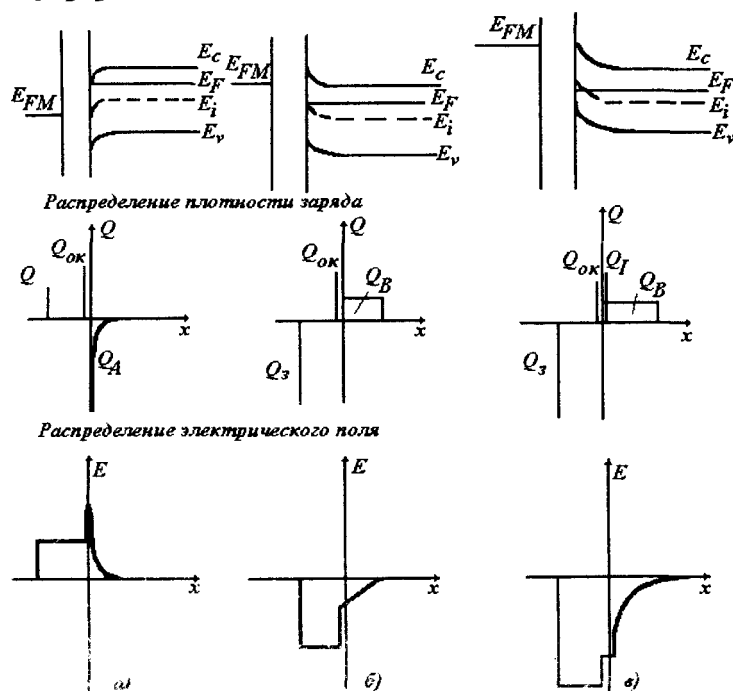


Рис. 11 Энергетические диаграммы, графики распределения плотности заряда и электрического поля в p -канальной МДП-структуре [7]

Напряженность электрического поля вблизи поверхности полупроводника определяется по закону Гаусса. Учитывая одномерный характер данной модели и равенство нулю напряженности поля в объеме полупроводника, получим следующее соотношение для распределения электрического поля:

$$E_s = -\frac{Q_B}{\epsilon_s}, \quad (26)$$

где ϵ_s – диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Появление знака «-» связано с тем, что нормальная составляющая вектора электрического поля направлена в сторону $-x$. Как и в случае обогащения, для обеднения приповерхностного слоя может использоваться внешнее электрическое поле.

Режим инверсии. Если увеличить степень обеднения приповерхностного слоя, уже находящегося в режиме обеднения, то может быть достигнута точка, в которой уровень Ферми в собственном полупроводнике E_i станет равен уровню Ферми на поверхности E_F . При этом проводимость поверхности станет собственной. По мере дальнейшего изгиба зон уровень E_i вблизи поверхности становится выше уровня E_F и концентрация дырок превысит концентрацию электронов (рис. 11в). В этом случае поверхность имеет инверсную проводимость. Концентрация дырок и электронов вблизи поверхности или где-либо в объеме полупроводника определяется на основе классической статистики Максвелла-Больцмана:

$$n = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}}; \quad p = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}. \quad (27)$$

Напряженность поля в полупроводнике определяется по закону Гаусса

$$E_s = -\frac{Q_B + Q_I}{\epsilon_s}, \quad (28)$$

где Q_I – подвижный заряд в инверсной области, отнесенный к единице площади; Q_B – связанный заряд ионизированных атомов примеси. В качестве фоточувствительной области фототранзисторного элемента чаще всего выбирается истоковая область, играющая в этом случае роль фотодиода. Для передачи носителей, возникающих при действии света, из истоковой области во внешнюю цепь под затвором элемента формируется проводящий канал.

Основные характеристики и параметры МДП фототранзисторного элемента МПОИ те же, что и у фототранзисторного элемента на основе биполярного транзистора. Дополнительно следует остановиться на причинах собственного шума описываемого прибора, обусловленного тепловым шумом канала, дробовым шумом затвора, избыточным и радиационным шумами.

Тепловой шум канала может быть определен по формуле

$$\overline{i_{ш.кан.}^2} = 4qT e K_{ш} S' \Delta f, \quad (29)$$

где $K_{ш}$ – коэффициент, зависящий от режима транзистора по постоянному току, толщины диэлектрика, концентрации примеси в подложке и лежит в пределах от 2/3 до 10; S' – крутизна характеристики.

Дробовый шум затвора заметен при больших сопротивлениях в цепи затвора и определяется по формуле

$$\overline{i_{ш.з.}^2} = 2e(I_{31} + I_{32}) \Delta f, \quad (30)$$

где I_{31} – ток, образованный потоком электронов, покидающих затвор, и потоком дырок, его достигающих; I_{32} – ток, образуемый потоком электронов, достигающих затвор, и потоком дырок, его покидающих.

Избыточный шум, как и в случае биполярного транзисторного элемента, преобладает на низких частотах и определяется экспериментально.

Радиационный шум определяется в соответствии с выражением (14). Эквивалентная шумовая схема МДП фототранзисторного элемента приводится в [7,12].

Существенное значение для работы МДП фототранзисторного элемента, особенно в режиме накопления, имеют его собственные емкости (рис. 12), которые обусловлены наличием диэлектрика между затвором и проводящим каналом, лежащим у поверхности полупроводника.

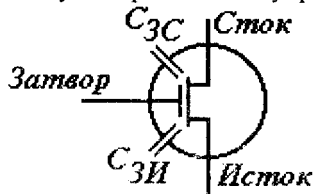


Рис.12. Схема собственных емкостей МДП структуры

Так как наличие канала обусловлено электрическим полем в окисле, а это поле обуславливает формирование канала, то емкость затвора тесно связана с режимом работы транзистора. Значение емкостей меняется в зависимости от напряжения, так как при этом меняется распределение заряда на затворе в канале. Расчет и значения емкостей МДП-фототранзисторов можно найти в работе [12].

Фототранзисторные МОИ могут работать в режиме постоянного тока и в режиме накопления заряда. Режим постоянного тока позволяет получить на выходе прибора значение тока, пропорциональное мгновенному значению потока фотонов, падающего на прибор. Использование такого режима в МПОИ имеет ряд недостатков.

Во-первых, выходной ток сильно зависит от коэффициента усиления по току, который меняется от элемента к элементу, вызывая неоднозначное восприятие одинакового уровня освещенности и снижая динамический диапазон устройства. Во-вторых, уровень выходного сигнала при таком режиме составляет несколько микровольт для сопротивления нагрузки в несколько кОм, т.е. для связи матрицы с другими устройствами необходимо использовать малoshумящие усилители.

Работа фототранзисторного элемента в режиме накопления заряда – это динамический режим работы, при котором наблюдается выходной сигнал в определенный промежуток времени. Этот сигнал является мерой общего числа фотонов, падающих на светочувствительную площадку прибора в интервале между двумя сигналами выборки.

Для биполярного фототранзисторного элемента режим накопления можно пояснить следующим образом. Обратносмещенный $p-n$ переход коллектор-база фототранзисторного элемента эквивалентен емкости с источником тока. Если разомкнуть такой переход, то он не удерживает заряда, а медленно разряжается по мере того, как тепловые электроны и дырки рекомбинируют с носителями, накопленными при подключении $p-n$ перехода к источнику напряжения. Такой разряд может продолжаться несколько секунд. Если переход дополнительно осветить, то за счет увеличения числа свободных электронов и дырок скорость разряда $p-n$ перехода увеличивается. Фотогенерированный ток значительно больше, чем тепловой, и увеличивает скорость разряда емкости $p-n$ перехода примерно в 100 – 1000 раз.

Фотогенерированный ток пропорционален освещенности. Следовательно, в некоторых пределах величина накопленного в базе заряда, стекающего с емкости перехода, пропорциональна общему потоку, падающему на $p-n$ переход.

Величину стекающего за определенный интервал времени заряда можно оценить по величине заряда, необходимого для восстановления начальных условий на $p-n$ переходе.

Процесс выборки информации о накопленном заряде заключается в управлении разрядом емкости коллектор-база через нагрузочное сопротивление. Величина выходного сигнала зависит от суммарного количества заряда, накопленного со времени предыдущей выборки, и значительно превышает сигнал при статическом фототоке. В режиме накопления выходной сигнал не является функцией светового потока только в момент опроса. Помимо этого, необходимо еще учитывать, что на $p-n$ переходе фототранзистора накапливается заряд, возникающий не только за счет генерации носителей от действия потока излучения, но и за счет термогенерации, т.е. шумовой заряд.

Анализ режима накопления для биполярного фототранзисторного элемента сделан в [7,8,12,14]. При анализе были учтены различные продолжительности процесса считывания. На рис.13 приведены осциллограммы выходного сигнала при различных уровнях освещенности, на рис.14 показан характер разряда рабочего $p-n$ перехода элемента при различных освещенностях.

Аналогично рассмотренному выше для работы МДП фототранзисторного элемента в режиме накопления заряда в его состав должны входить: элемент, позволяющий накапливать заряд, генератор, выходной ток которого зависит от уровня падающего потока, и ключ для разрыва цепи накопительного элемента. МДП фототранзисторный элемент удовлетворяет всем трем требованиям. Его $p-n$ переход исток-подложка может действовать как фотодиод в режиме накопления заряда, а затвор служит ключом.

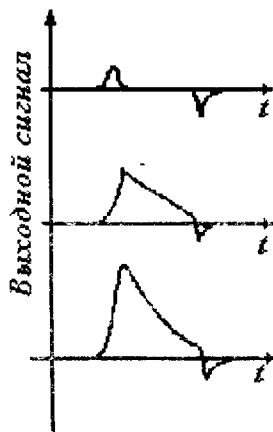


Рис.13. Вид выходного сигнала при нулевой, средней и высокой освещенностях

В качестве примера рассмотрим МДП-фототранзистор с каналом p -типа, работающего в режиме обогащения. Истоковая и стоковая области p -типа у такого прибора образуют $p-n$ переходы с подложкой n -типа. Если $p-n$ переход сток-подложка сместить в обратном направлении, а на затвор подать отрицательное напряжение, то между истоком и стоком образуется канал с низким сопротивлением. При этом $p-n$ переход исток-подложка будет заряжаться за счет тока, протекающего через канал. При снятии напряжения с затвора $p-n$ переход исток-подложка начинает разряжаться за счет образования термогенерированных носителей. Скорость этого разряда увеличивается, если фототранзистор дополнительно осветить потоком Φ (рис. 14). При подаче на затвор вновь отрицательного импульса напряжение $p-n$ переход исток-подложка перезарядается через низкоомный канал. В зависимости от степени разреженности этого перехода в момент выборки выделяется импульс зарядного тока на сопротивлении нагрузки R_n . При этом величина импульса зарядного тока пропорциональна поглощаемому за время накопления потоку излучения. В ряде случаев постоянная времени перезаряда $p-n$ перехода может составлять доли микросекунды, а длительность отрицательного импульса затвора, обеспечивающая полную перезарядку, около 1 мкс.

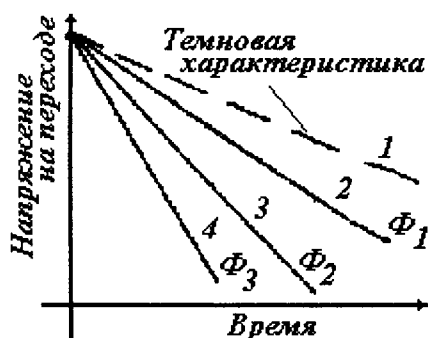


Рис.14. Кривые разряда $p-n$ перехода при освещении (2, 3, 4, $\Phi_3 > \Phi_2 > \Phi_1$) и без него (1)

Следует отметить, что режим накопления нашел достаточно широкое применение в фототранзисторных МПОИ, возможные структуры построения которых приведены на рис. 15.

Для фототранзисторной структуры, так же как для фоторезисторной и фотодиодной, существенное значение имеет состояние ключей опроса при выборке элементов структуры, хотя электрические связи по цепям общих шин фототранзисторной структуры и меньше, так как для $p-n-p$ и $n-p-n$ транзисторов (а равным образом и МДП-приборов) – это два встречно включенных диода.

Из самой структуры элементов явствует, что если в схеме имеется один или два освещенных элемента, то никаких искажений при опросе не возникает, так как параллельно опрашиваемому элементу в каждую ветвь включены в непроводящем направлении три диода. Следовательно, можно предположить, что искажения появятся при опросе структуры с числом освещенных элементов не менее трех. В действительности ложный сигнал на выходе появляется при опросе элемента, у которого в параллельной опрашиваемому элементу ветви находятся три освещенных элемента. При этом освещенные элементы

должны быть расположены: два освещенных элемента в одной строке (столбце), а третий – в одном столбце (строке) с одним из двух первых элементов. Тогда ложный сигнал появляется при опросе элемента, номер которого равен номеру строки, а номер строки – номеру столбца освещенного элемента, общего по строке и столбцу двум другим освещенным (дополнение до прямоугольника). Так, если освещены элементы 42, 45 и 15, то ложный сигнал появится при опросе элемента с номером 12.

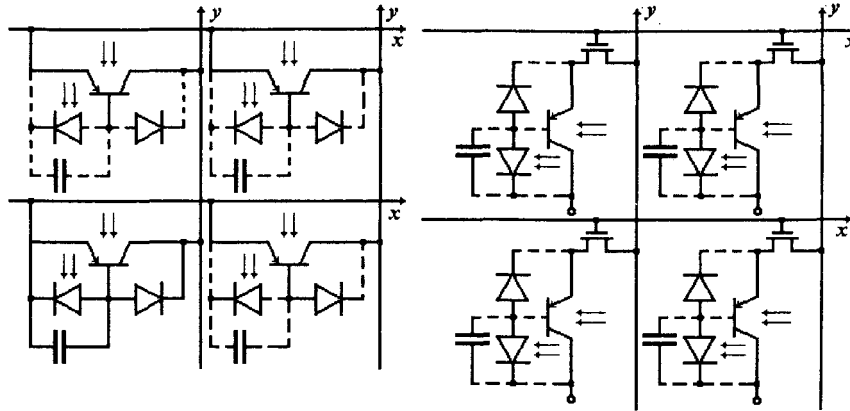


Рис.15. Возможные структуры построения фототранзисторных МПОИ

Поскольку речь в МДП-структуре идет о границах раздела, а, следовательно, о нарушении периодичности кристаллического потенциала полупроводника и диэлектрика и введении циклических граничных условий Борна-Кормана [6,8], то речь пойдет об образовании локализованных состояний, энергетические уровни которых располагаются в запрещенной зоне, и называемых поверхностными. Поскольку обрыв потенциала происходит в каждой цепочке атомов, нормальной к поверхности, то плотность поверхностных состояний равна плотности поверхностных атомов, т.е. 10^{15} см^{-2} . Реально на поверхности полупроводника, помимо окисной пленки, имеется большое количество структурных дефектов, наличие которых совместно с окисной пленкой приводит к появлению локализованных на поверхности полупроводника и на поверхностях и в объеме окисла состояний, которые в зависимости от степени сродства к электрону и дырке, положения уровня Ферми на поверхности могут проявлять себя как донорные или акцепторные ловушки захвата или рекомбинационные ловушки носителей заряда. При наличии донорных состояний на поверхности поверхность полупроводника заряжается положительно, а при наличии акцепторных состояний – отрицательно. Величина образующегося таким образом поверхностного заряда Q_{SS} зависит от концентрации поверхностных состояний N_S и функций распределения для ловушек захвата, определяющихся, в свою очередь, значением электрохимического потенциала на поверхности по отношению к энергетическому положению уровня ловушек захвата, и может быть определена в соответствии с [20] как

$$Q_{SS} = \sum_{i=1}^n \frac{qN_{id}^i}{1 + \exp[(g\phi_s - E_{id}^i)/kT]} - \sum_{i=1}^n \frac{qN_{ia}^i}{1 + \exp[(E_{ia}^i - g\phi_s)/kT]}, \quad (31)$$

где N_{id}^i – концентрация донорных уровней; N_{ia}^i – концентрация акцепторных уровней; $E_{ia,d}$ – положение акцепторных и донорных уровней относительно середины запрещенной зоны на поверхности.

Формула (31) не учитывает заряда, сосредоточиваемого на так называемых медленных поверхностных состояниях. Однако так как заряд медленных поверхностных состояний не успевает рассасываться за время процессов, протекающих в МПОИ на основе МДП-структур, то в дальнейшем влияние этих состояний на работу реальных приборов учитывать не будем.

Состояния, накапливающие заряд Q_{SS} , называются быстрыми и согласно статистике Ферми для акцепторных уровней:

$$Q_{SS} = \frac{qN_{ia}}{1 + \exp[(E_{ia} - g\phi_s)/kT]}, \quad (32)$$

для донорных

$$Q_{SS} = \frac{qN_{id}}{1 + \exp[(g\phi_s - E_{id})/kT]}. \quad (33)$$

Времена перезарядки быстрых поверхностных состояний соизмеримы с временными процессами в реальных приборах, и их учет необходим.

В условиях термодинамического равновесия в приповерхностной области в присутствии заряда на поверхностных состояниях электронейтральность обеспечивается тем, что электрическое поле вблизи поверхности, вызываемое зарядом Q_{SS} , приводит к перераспределению подвижных носителей заряда в приповерхностной зоне полупроводника, в результате чего в ней возникает пространственный заряд Q_{SS} равный по величине и противоположный по знаку заряду, накопленному на поверхностных состояниях [20]

$$Q_{SS} = 2qn_i L_D F(Y, \lambda), \quad (34)$$

где n_i – концентрация электронов в объеме собственного полупроводника; L_D – длина дебаевского экранирования; F – функция, характеризующая больцмановское распределение электронов в слое пространственного заряда:

$$F(Y, \lambda) = \pm \left[\lambda (e^{-Y} - 1) + \lambda^{-1} (e^Y - 1) - Y (\lambda - \lambda^{-1}) \right]^{1/2}.$$

Знак «-» соответствует загибу зон вверх $Y < 0$, а знак «+» загибу зон вниз $Y > 0$. Величина Y представляет собой $g\phi_s$, где ϕ_s – электрический поверхностный потенциал.

Появление избыточных носителей в слое пространственного заряда приводит к изменению проводимости слоя, характеризующейся выражением

$$\sigma_s = -n_0 L_D \mu_n^s q \int_0^Y \frac{1-e^Y}{F(Y, \lambda)} dY + p_0 L_D \mu_p^s q \int_0^Y \frac{1-e^Y}{F(Y, \lambda)} dY, \quad (35)$$

где μ_n^s , μ_p^s – подвижность электронов и дырок.

Возникающий двойной электрический слой экранирует объем полупроводника от действия поля заряда Q_{SS} . Наличие у полупроводников поверхностного заряда приводит к изменению энергетических состояний на границе раздела. Причем плотность поверхностного заряда может быть больше аналогичной величины для объема полупроводника, меньше этой величины и иметь противоположный по сравнению с подложкой тип проводимости.

Три этих состояния иллюстрировались на рис. 11. Двойной электрический слой приводит к появлению электрического поля, направленного к поверхности полупроводника, которое вызывает в приповерхностном слое полупроводника изгиб его энергетических зон.

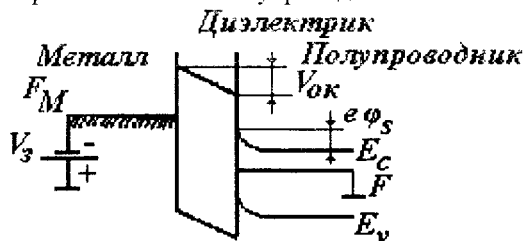


Рис.16. Энергетическая диаграмма структуры с подложкой n-типа

Образование состояния обогащения, обеднения или инверсии у поверхности полупроводника может быть получено при приложении к МДП-структуре соответствующей разности потенциалов. В качестве примера на рис. 16

представлена энергетическая диаграмма структуры с подложкой n-типа при приложении к ней внешнего потенциала V_3 , обеспечивающего состояние обеднения. Видно, что эффект поля вызывает изменение проводимости полупроводникового материала. Приложенный к затвору потенциал распределяется следующим образом:

$$V_3 = V_{ок} + \phi_s, \quad (36)$$

где $V_{ок}$ – падение потенциала в окисле. Так как емкость диэлектрика равна

$$C_{ок} = \frac{\epsilon \epsilon_{ок}}{d}, \quad (37)$$

где d – толщина окисла; $\epsilon_{ок}$ – диэлектрическая проницаемость окисла, то индуцированный в полупроводнике заряд при этом равен

$$Q_{ind} = C_{ок} V_{ок} \quad (38)$$

В простейшем случае, не учитывая захвата носителей заряда на поверхности, можно считать, что весь индуцированный заряд будет участвовать в создании дополнительной проводимости. Тогда

$$Q_{ind} = C_{ок} V_{ок} = C_{ок} (\phi_3 - \phi_s) = 2enL_D F(Y, \lambda). \quad (39)$$

Т.е. выражение (39) аналогично выражению (34), что означает полную идентичность условий на границе раздела диэлектрик-полупроводник в обоих случаях. Реально же лишь часть индуцированного в полупроводник заряда Q_{SC} участвует в создании поверхностной проводимости, другая часть, т.е. Q_{SS} , захватывается на поверхностные состояния

$$Q_{ind} = \pm Q_{ss} \pm Q_{sc} = \pm q \sum_i N_{si} f_{si}(E_{si}) \pm en_i L_D F(Y, \lambda), \quad (40)$$

где N_{si} – число состояний на уровне захвата с энергией E_{si} ; f_{si} – функция распределения («-» относится к акцепторным, а «+» к донорным уровням).

Эффективность управления значениями Y, σ_s с помощью поперечного электрического поля зависит от соотношения между изменением заряда в приповерхностной области ΔQ_{sc} и захваченного заряда ΔQ_{ss} при заданном ΔQ_3 : чем больше ΔQ_{ss} , тем меньше ΔY и $\Delta \sigma_s$. Поскольку величина поверхностной проводимости определяется только значением φ_s , то, очевидно, что при различной величине захваченного заряда Q_{ss} необходимо индуцировать в полупроводник различный по величине заряд для достижения одного и того же значения σ_s .

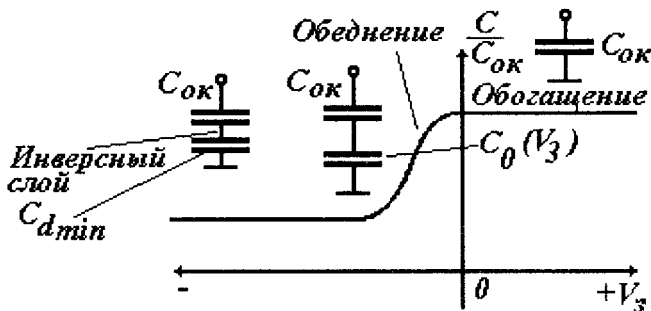


Рис.17. Емкость МДП-структуры в зависимости от напряжения на затворе

Кратко остановимся теперь на емкостных свойствах МДП-структуры. Емкость МДП-структуры в зависимости от напряжения на затворе проиллюстрирована на рис.17. Определяющую роль в формировании емкостных свойств МДП-структуры играет окисел. Электрические свойства окисла определяются его толщиной d_{ox} , диэлектрической проницаемостью ϵ_{ox} и зарядом Q_{ox} , который может в нем присутствовать. Как следует из предыдущего материала, этот заряд оказывает существенное влияние на характеристики МДП-структуры в целом. Распределение поверхностного заряда Q_{ox} изображено на рис.11. Наличие заряда Q_{ox} приводит к изменению электрического поля, как в окисле, так и в полупроводнике. Величина емкости окисла определяется из выражения

$$C_{ок} = \frac{\epsilon_{ок}}{d_{ок}}. \quad (41)$$

В режиме обогащения емкость МДП-структуры всецело определяется емкостью окисла. Когда же к затвору приложено напряжение, достаточное для образования обедненной области, то суммарная емкость затвор-подложка представляет собой последовательное соединение $C_{ок}$ и емкости обедненного слоя C_{oo}

$$\frac{1}{C_{\Sigma}} = \frac{1}{C_{ок}} + \frac{1}{C_{oo}}. \quad (42)$$

По мере расширения обедненной области C_{oo} уменьшается, что приводит к уменьшению суммарной емкости. При образовании инверсного слоя изменение ширины обедненного слоя прекращается и емкость C_{oo} при увеличении U_3 более не уменьшается. Переход из состояния обогащения в состояние обеднения произойдет тогда, когда энергетические уровни полупроводника и диэлектрика тянутся горизонтально до самой поверхности.

Это означает, что поле в полупроводнике отсутствует в, следовательно, плотность объемного заряда равна нулю, то есть подвижные носители заряда в подложке полностью уравнивают заряд примесных атомов. Аналогично заряд поверхностных состояний Q_{ss} равен нулю, и энергетические зоны в окисле проходят горизонтально (рис.18). Практически это условие неосуществимо при $U_3 = 0$, так как в МДП-структурах существенную роль играют работы выхода с уровня Ферми металлического электрода и кристалла полупроводника в зону проводимости диэлектрика. Соответствующие потенциальные барьеры φ_m и φ_n при условии плоских зон и отсутствии заряда в окисле показаны на рис.18а. И, следовательно, для выравнивания зон необходимо к затвору приложить напряжение, равное

$$U_3 = \varphi_{mn} = \varphi_m - \varphi_n. \quad (43)$$

Выражение (43) справедливо лишь в случае $Q_{ss} = 0$. Если же $Q_{ss} \neq 0$, то

$$U'_3 = \varphi_{mn} - \frac{Q_{ox}}{C_{ок}}. \quad (44)$$

Если U_3 будет больше по абсолютной величине U'_3 , то будем иметь соответственно состояние обеднения поверхности.

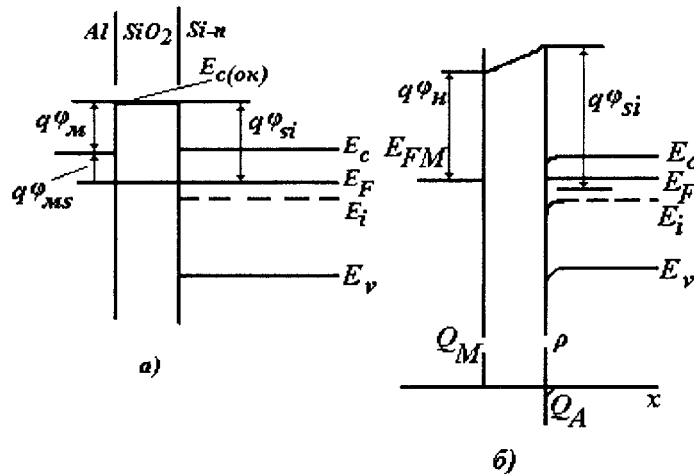


Рис.18. Зонная диаграмма, поясняющая понятие работы выхода $g\phi_{sm}$ при отсутствии заряда в окисле: (а) – случай плоских зон; (б) – случай заземленного затвора

Поверхность приобретает инверсную проводимость, когда уровень Ферми для собственного полупроводника E_i и уровень E_F у поверхности совпадают. Это условие определяет границу между обеднением и инверсией и может быть записано в виде

$$(E_i - E_F)_{\text{поверхн}} = (E_F - E_i)_{\text{объемн}}. \quad (45)$$

При этом поверхностный потенциал, обусловленный изгибом зон у поверхности, равен $\phi_s = -2\phi_F$.

Практически это означает, что для получения значительного заряда в обедненной области необходимо выполнение условия $E_i \gg E_F$. Обедненный слой, образуемый при приложении соответствующего напряжения к затвору между поверхностью и объемом полупроводника, аналогичен обедненному слою p-n перехода. В соответствии с этим ширина обедненной области X_d может быть определена из выражения

$$X_d = \left[\frac{2\varepsilon_{oo} |\pm \phi_s|}{qN_n} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (46)$$

Величина заряда, которую можно сконцентрировать при этом в обедненной области, будет равна

$$Q_{oo} = [2\varepsilon_{oo} qN_n |\pm \phi_s|]^{\frac{1}{2}}, \quad (47)$$

где N_n – концентрация примеси.

Для создания инверсии необходимо на затвор подать соответствующее «пороговое» напряжение (U_{3n} , которое складывается из напряжения, необходимого для обеспечения условия плоских зон, плюс изгиб зон для обеспечения условия сильной инверсии (45), плюс напряжение, необходимое для удержания заряда Q_{oo} в обедненной области

$$U_{3n} = U'_3 + \phi_s - \frac{Q_{oo}}{C_{ox}} = \phi_{mn} + \phi_s - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_{oo}}{C_{ox}}. \quad (48)$$

При этом величина заряда Q_{oo} выражается

$$Q_{oo} = [2\varepsilon_{oo} qN_n (\pm |U - \phi_s|)]^{\frac{1}{2}}, \quad (49)$$

где U – напряжение на p-n переходе обедненная область-объем полупроводника подложки.

ВЫВОДЫ

1. Физические модели фоторезистивных и фотодиодных элементов МПОИ позволяют обеспечить обнаружение оптических сигналов в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн. Физическая модель фототранзисторного МПОИ показывает, что этот диапазон для данного вида взаимодействия

– несколько сужается.

2. Физические модели фоторезистивных, фотодиодных, а также фототранзисторных структур преобразования свет – сигнал, допускают организацию параллельной, последовательной и произвольной записи-считывания информации а также реализацию многоэлементного их объединения в линейки и матрицы.

3. Оптимальной с точки зрения минимума перекрестных искажений и возможности выделения полезного сигнала на фоне шума, является матрица, собранная на элементах фоторезистор-диод, причем при опросе фоторезисторного элемента диод должен быть включен в проводящем направлении.

4. При увеличении числа элементов фоточувствительной матрицы, как следует из формулы (7), куда n входит в неявном виде, искажения выходного сигнала возрастают. Уменьшить эти искажения можно снижением r_i и R_H , однако уменьшение R_H приводит к уменьшению амплитуды выходного сигнала. Это означает, что число элементов в фоторезисторной матрице имеет физическое ограничение.

5. Фотодиодный и фототранзисторный элементы могут работать как в динамическом, так и в статическом режимах.

6. Фотодиодные МПОИ имеют паразитные связи между элементами. Существенную роль при этом играет положение коммутирующих ключей всей структуры.

7. Наличие паразитных связей ухудшает чувствительность, динамический диапазон и контрастную характеристику фототранзисторных МПОИ.

8. Дальнейшим развитием физических основ создания многоэлементных приемников оптической информации представляется разработка физических моделей фотоприемных линеек и матриц на основе структур метал-диэлектрик-полупроводник.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано фізичні моделі фоторезистивних, фотодіодних і фототранзисторних елементів. Показано можливості їх об'єднання в лінійки і матриці (структури) для обробки оптичних сигналів. Проаналізовано можливості обробки, показані джерела можливих погіршень запису-зчитування інформації. Показано перспективність переходу для організації МПОІ на МДН фотодіодні структури.

SUMMARY

The physical models of photoresistive, photodiode, and phototransistor elements were proposed. The abilities of their unification up to the lines and matrixes (structures) for the optical signals processing were described. The processing limitations were analyzed and the sources of reading – writing data errors were noted. The perspective of transition to the MOS photodiode structures for the MROP were shown.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. <http://www.datasheetarchive.com/>, – 2005 г.
2. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. Перевод с англ. (под ред. С.А.Медведцева). – Москва. – Мир. – 1976.
3. Шевцов Э.А., Белкин М.Е. Фотоприемные устройства волоконно-оптических систем передачи. – Москва. – Радио и связь. – 1992.
4. Аксененко М.Д., Красовский Е.А. Фоторезисторы. – Москва. – Сов. Радио. – 1973.
5. Стилбанс Л.С. Физика полупроводников. – Москва. – Сов. Радио. – 1967.
6. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: «Энергия» 1976.
7. Аксененко М.Д., Бараночников М.Л., Смолин О.В. Микроэлектронные фотоприемные устройства. – Москва. – Энергоатомиздат. – 1984.
8. Полупроводниковые фотоприемники: ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра. / Анисимова И.Д., Викулин И.М., Заитов Ф.А., Курмашев Ш.Д. Под ред. В.И.Стафеева. – Москва. – Радио и связь. – 1984.
9. Росс М. Лазерные приемники. Перевод с англ. под ред. Невского А.В. – Москва. – Мир. – 1969.
10. Мохов Ю.Н., Балабин Н.А., Чикрызов В.Г. Образование сигнала в матричных ФЭПах в процессе коммутации. «Вопросы радиоэлектроники. Серия ТТ». – 1974, вып.2. – С. 55-103.
11. Влияние методов коммутации матриц ФЭПов без накопления информации на выходной сигнал. – «Вопросы радиоэлектроники. Серия ТТ.» 1974, вып.4, с.19. Авторы: Балабин К.А., Мехов О.Н., Шеров-Игнатьев Г.Л., Чикрызов В.Г.
12. Интегральные схемы на МДП-приборах. Под ред. У. Пеннея. Пер. с англ. под ред. Кармазинского Н. М. – Москва. – Мир. – 1975.
13. Полупроводниковые фотоприемники: ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра. / Анисимова И.Д., Викулин И.М., Заитов Ф.А., Курмашев Ш.Д. Под ред. В.И.Стафеева. – М.: Радио и связь. – 1984.
14. Шевцов Э.А., Белкин М.Е. Фотоприемные устройства волоконно-оптических систем передачи. – М.: Радио и связь. 1992.

Надійшла до редакції 06.06.2005 р.

УДК 539.26

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ФЕРРИТАХ $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$

З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко

Донецкий физико-технический институт НАН Украины

Введение

Одной из актуальных проблем в настоящее время является изучение атомной и электронной структуры материалов [1-4], в том числе ферритов. Как показали ранние исследования [5,6], физико-химические свойства феррошпинелей обладают большой чувствительностью к количеству и качеству дефектов разного рода, в том числе искажениям структуры и образований кластеров, когерентно связанных с основной решеткой. Это означает, что варьирование структурного порядка-беспорядка на микроскопическом (в масштабе элементарной ячейки), мезоскопическом (в масштабе кристаллического блока) и макроскопическом (в масштабе кристалла) уровнях приводит к значительному изменению физических свойств материалов. С другой стороны, на свойства материалов влияют изменения структурно-химических неоднородностей, приводящие к различному виду упорядочений: магнитному, концентрационному и структурному.

Исследуемые нами ферриты $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ были синтезированы по керамической технологии из порошковой смеси оксидов магния, цинка и железа. Спекание прессованных изделий осуществлено при 1280°C на воздухе с последующим охлаждением образцов [5].

Результаты исследований и обсуждение

В предлагаемой работе проведено исследование дифракционных отражений в области дебаевских максимумов плоскости (333) для ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$. Рентгеновские дифракционные картины образцов (рис. 1) получены в CrK_{α} – излучении с V – фильтром фотометодом, чувствительным к диффузному рассеянию рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием [7]. Угловая зависимость диффузного рассеяния полностью обусловлена особенностями корреляции атомов кристалла и их смещениями. Проведенные ранее исследования ферритов показали, что структурные неоднородности приводят к искажениям матричной структуры (проявляющиеся в расщеплении дифракционных линий) и образованию кластеров, когерентно связанных с основной решеткой. Анализ дифракционных отражений в области дебаевских максимумов плоскости (333) позволяет говорить, что наряду с указанными выше искажениями имеет место изменение кристаллографических состояний. С другой стороны, с помощью исследований тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров железа (FeK_{β}) [6] для изучаемых образцов замечено перераспределение заселенностей между электронными состояниями FeK_{β} – спектра.

Поэтому возникает вопрос о выявлении взаимосвязей между изменениями кристаллографических и электронных состояний ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$.

Результаты проведенных исследований эволюции формы кривой диффузного рассеяния представлены спектром линий в областях D_1 ($41,1^{\circ} \leq \theta \leq 42,6^{\circ}$) и D_0 ($43,3^{\circ} \leq \theta \leq 45,8^{\circ}$).

Области структуры D_1 и D_0 различаются величинами межплоскостных расстояний d согласно уравнению дифракции $2d \sin \Theta = n\lambda$ (закон Вульфа – Брэггов) [8], в зависимости от угла рассеяния при определенных временах отжига. При этом области D_0 соответствуют семейства плоскостей с более плотным расположением атомов (сжатая область), нежели для плоскости D_1 (растянутая область). Области D_0 и D_1 представляют собой участки дифракционной картины, образованные отклоненными от положения равновесия локальными узлами матричной решетки. Так как интенсивности в области ($42,6^{\circ} \leq \theta \leq 43,3^{\circ}$) близки к фоновому рассеянию, то рассмотрим атомно-структурные изменения, проявившиеся в областях D_0 и D_1 .

В области D_1 и D_0 при увеличении времени отжига максимум диффузного рассеяния смещается в сторону меньших углов дифракции при $t = 1.0h$. При $t = 2.0h$ области D_1 и D_0 характеризуются размытым максимумом. С увеличением времени отжига наблюдается изменение формы дифракционной кривой: от симметричной (при $t = 0.5h$) к асимметричной с затянутым «хвостом» в области малых углов ($t = 2.0h$). Расщепление максимума и изменение формы кривой связано с разупорядочением структуры, приводящим к перераспределению заселенностей состояний, что проявляется в практическом выравнивании серии линий в областях D_1 и D_0 .

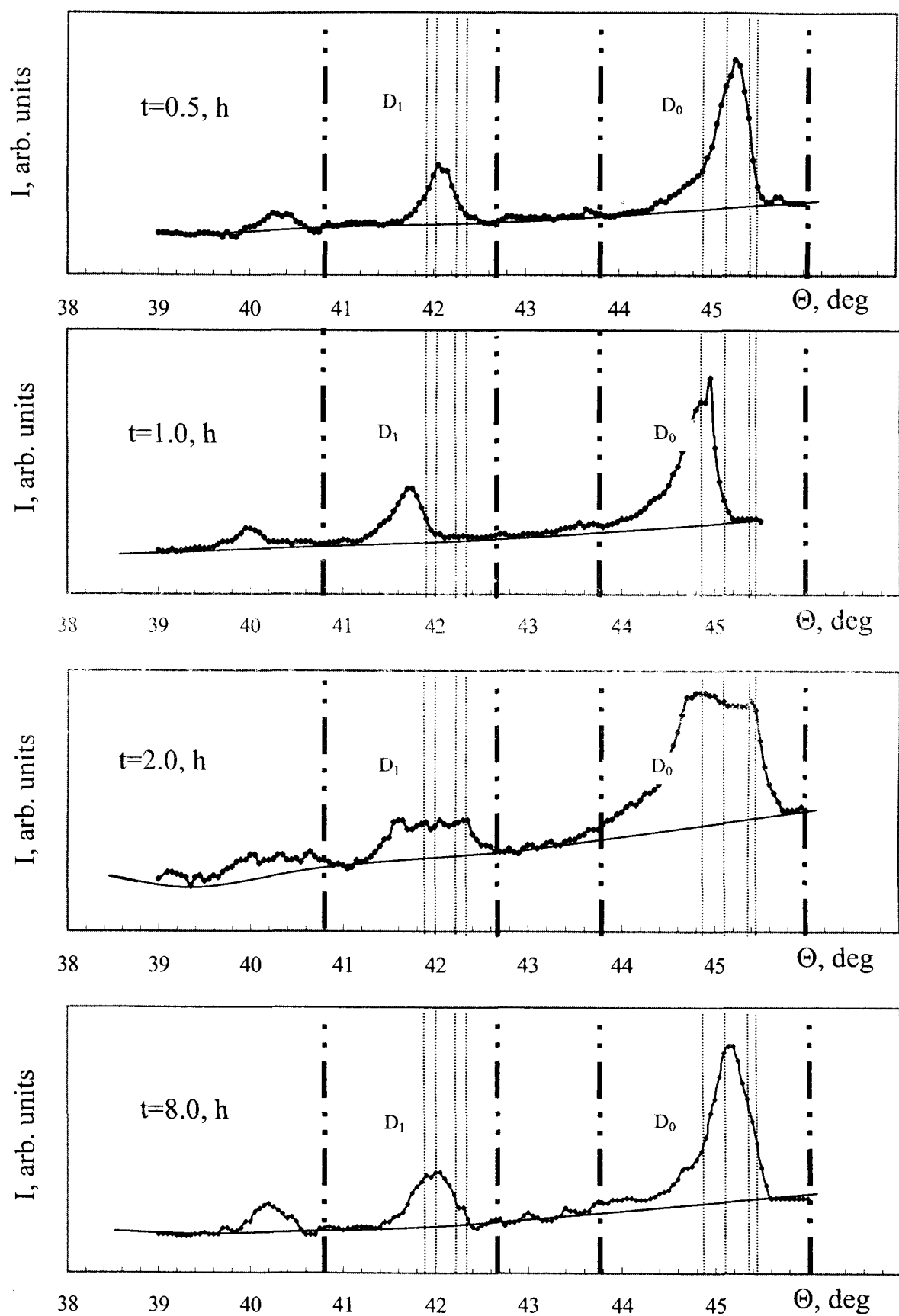


Рис. 1. Дифракційні картини $Mg-Zn$ феритів для площини (333) в залежності від часу отжигу

Следовательно, проявляющееся разрыхление структуры при $t = 2.0h$ в областях D_1 и D_0 характеризуется уменьшением интенсивности серии линий, образующих максимумы областей, по сравнению с интенсивностью пиков линий при $t = 0.5h$, $t = 1.0h$, $t = 8.0h$ и их практическим выравниванием, что характеризуется разупорядочением структуры.

С кристаллографической точки зрения следует, что в структуре феррита смещение в сторону меньших углов дифракции (закон Вульфа-Брэггов) соответствует уплотнению кристаллической структуры в локальном семействе плоскостей. Таким образом, по мере увеличения времени отжига имеет место чередование интенсивностей линий с возникающим структурным расслоением при $t = 2.0h$. Наблюдающаяся инверсия заселенностей состояний в областях D_1 и D_0 сопровождается изменениями локальных деформаций основной решетки.

Возникающее изменение заселенностей структурных состояний также коррелирует с характером изменений и других структурных параметров: межплоскостных расстояний для областей D_0 и D_1 , соответствующих центрам тяжести (Θ_c) их дифракционных максимумов по закону Вульфа-Брэггов (рис. 2а); коэффициента асимметрии k для областей D_0 и D_1 (рис. 2b и вставка рис. 2c) определяемого по соотношению интегральных интенсивностей $k = I_a/I_b$, I_a – соответствует площади под кривой дифракционного максимума в интервале (θ_a, θ_c) , а I_b – площади под кривой в интервале (θ_c, θ_e) ; ширины дифракционных максимумов $\gamma = a + b$ для областей D_0 и D_1 (рис. 2c). Индексы для зависимостей, представленных на рис. 2, обозначают соответствующие области (D_0 и D_1).

Как видно из рис. 2а, при увеличении времени отжига кривые d_1 и d_0 имеют экстремальный ход в зависимости от времени отжига, с максимумом в интервале $\tau = 0.5 \div 2h$. Максимумы кривых d_1 и d_0 связаны с увеличением межплоскостного расстояния, т.е. с «разрыхлением» структуры возникающим при ее разупорядочении. Уменьшение величины коэффициента асимметрии (рис. 2b) – показывает, что в областях D_0 и D_1 увеличивается доля менее плотно расположенных плоскостей по сравнению с долей более плотно расположенных плоскостей, т.е. происходит инверсия заселенностей состояний. И наконец, действие двух предыдущих локальных процессов вызвало существенное «разрыхление» кристаллографического строения, что проявилось в «гигантском» (275% при $\tau = 2h$) уширении диффузных максимумов (рис. 2c), связанных с практическим выравниванием интенсивностей линий.

Теперь попытаемся выяснить возможную взаимосвязь между ранее обнаруженным поведением заселенностей электронных состояний [6] и вышеуказанным поведением заселенностей кристаллографических состояний.

Для этого рассмотрим рентгеновские эмиссионные спектры FeK_{β} [6]. При $t = 0.5h$ форма линии β_1 гладкая и симметричная относительно центра тяжести, что свидетельствует об обменном взаимодействии между энергетическими уровнями. С увеличением времени отжига $t = 1.0h$ пик кривой смещается. В образцах с $\tau = 1 \div 8h$ линия β_1 асимметрична, профиль линии типа Фано [9] обусловлен взаимодействием отдельного возбуждения с непрерывным фоном, что может быть интерпретировано как частичная делокализация носителей заряда с образованием свободных носителей заряда. Результаты исследований пиков β_1 и β' представлены зависимостями интегральных параметров от времени отжига (рис. 3).

На рис. 3а показан немонотонный ход зависимости коэффициента асимметрии $\kappa = a/b$ спектральной линии FeK_{β_1} от времени отжига ферритов, определяемый как отношение эффективных плотностей коллективизированных (участок a , в высокоэнергетической области β_1) и локализованных (участок b , в низкоэнергетической области β_1) состояний электронов. Значение параметра $\kappa \ll 1$ указывает на преобладающий вклад ионно-ковалентной связи с образованием локализованных электронных состояний, а $\kappa \gg 1$ – металлической связи с появлением свободных носителей заряда в структуре материала. При промежуточном значении $\kappa \approx 1$ вклады металлической и ковалентной связей становятся одинакового порядка, что приводит к сосуществованию в структуре как коллективизированных, так и локализованных электронных состояний. При этом появляется возможность реализации эффекта переключения связей с металлической на ковалентную, связанную с изменением заселенностей состояний.

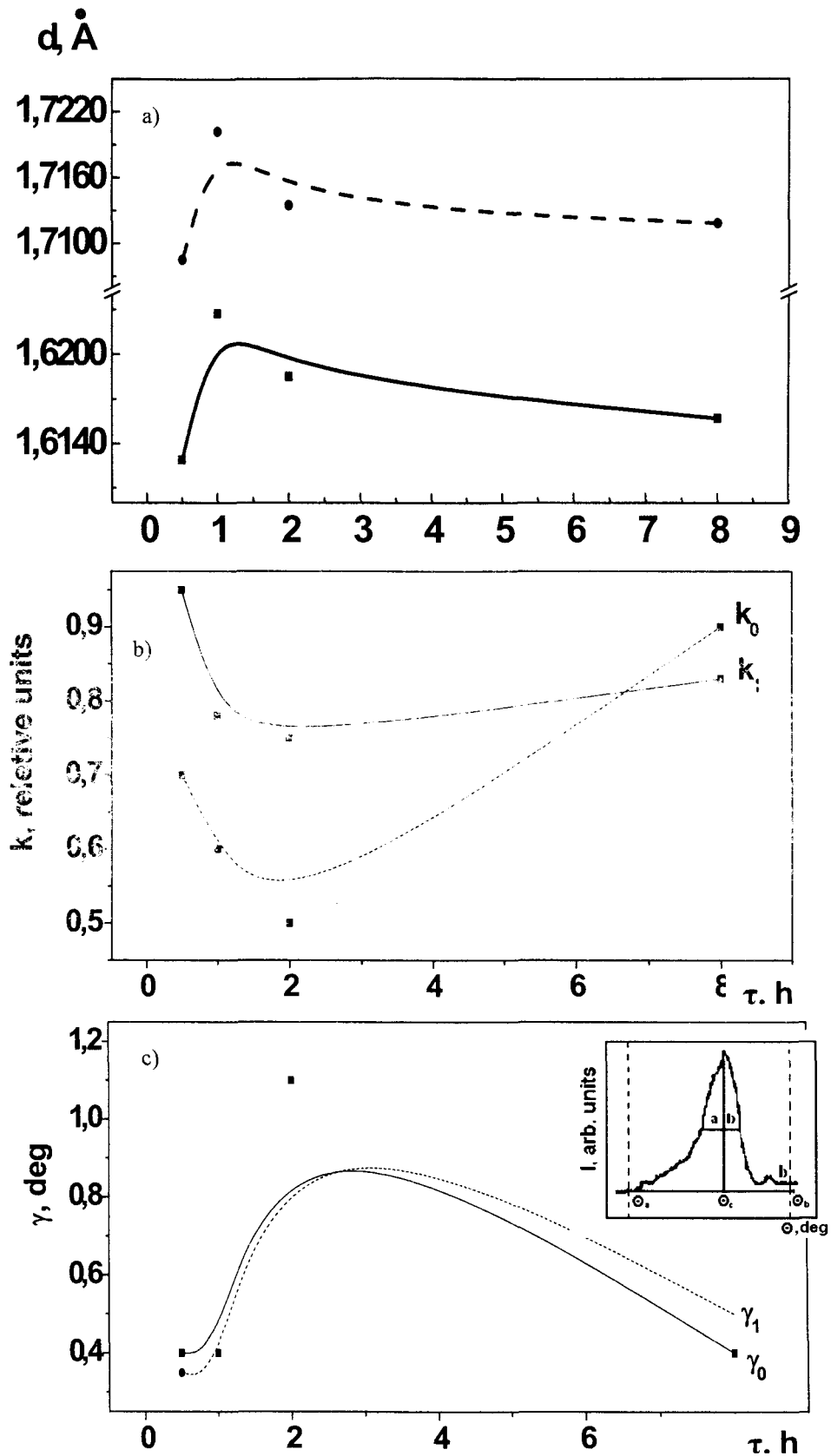


Рис.2. Зависимости интегральных параметров дифракционной картины от времени отжига:

- a) межплоскостного расстояния для областей D_0 и D_1 ;
- b) коэффициента асимметрии для областей D_0 и D_1 ;
- c) ширины дифракционных максимумов для областей D_0 и D_1 .

Такие изменения параметра K наблюдаются на временном интервале от $\tau = 0.5h$ до $\tau = 2h$ с образованием минимума при $\tau = 1h$. Известно, что изменение магнитного состояния ионов железа может приводить к изменениям ширины спектральной линии, которая зависит от спин-орбитального взаимодействия $d-d$ – электронов: чем сильнее это взаимодействие, тем уже β_1 -линия. На рис. 3б показана зависимость ширины линии от времени отжига, ширина спектральной линии уменьшается по сравнению с $\tau = 1h$ и достигает минимума при $\tau = 2h$. При дальнейшем увеличении времени отжига до $\tau = 8h$ ширина спектральной линии монотонно возрастает. Следовательно, наиболее разупорядоченными в магнитном отношении являются состояния с $\tau = 1h$, спектральная линия которых максимально широкая.

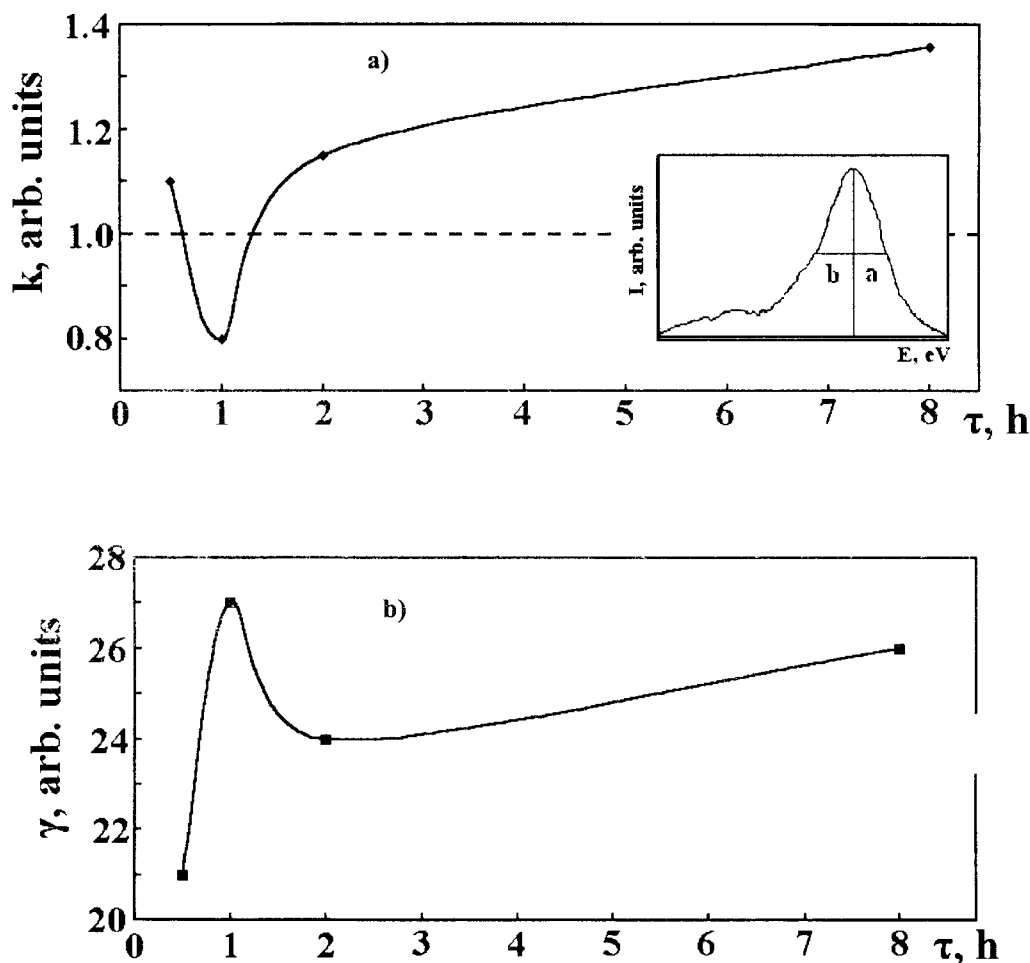


Рис.3. Зависимости интегральных параметров линий β_1 и β' от времени отжига:

- a) коэффициента асимметрии $\kappa = a/b$ FeK_β -линии, где a -и b -полуширины линии
- b) ширины $\gamma = a + b$ спектральной FeK_β линии.

Сравнительный анализ данных рис. 3 указывает на то, что в образцах имеются ферромагнитные области с проводимостью металлического типа и антиферромагнитные области с проводимостью диэлектрического типа. Соотношение областей изменяется с увеличением времени отжига нелинейно.

Выводы

Анализ поведения кристаллографических и электронных состояний в образцах $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ показывает, что по мере увеличения времени отжига имеет место изменение заселенностей их состояний.

Перераспределение интенсивности, свидетельствующее о локальной перестройке атомного порядка с изменением приоритетного структурного спектра при изменении времени отжига ферритов, доказы-

вает метастабильность кристаллического структурного состояния в исследованной диагональной группе плоскостей.

Изменение заселенностей состояний в рентгеновских эмиссионных спектрах проявляется в сосуществовании элементов тонкой структуры спектра $FeK_{\beta_1\beta_1'}$, один из которых (β_1) отражает электрон-

ные состояния структуры с металлической связью, тогда как другой (β_1') – с ионно-ковалентной.

Авторы выражают благодарность В.С. Абрамову за интерес и помощь при обсуждении результатов.

РЕЗЮМЕ

Аналіз поведінки кристалографічних і електронних станів у зразках $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ показує, що в міру збільшення часу отжига має місце зміна заселеностей їхніх станів.

Перерозподіл інтенсивності, що свідчить про локальну перебудову атомного порядку зі зміною пріоритетного структурного спектра при зміні часу отжига феритів, доводить метастабільність кристалічного структурного стану в дослідженій діагональній групі площин.

Зміна заселеностей станів у рентгенівських емісійних спектрах виявляється в співіснуванні елементів тонкої структури спектра $FeK_{\beta_1\beta_1'}$, одні з яких відбивають електронні стани структури з металевим зв'язком, тоді як інші – з іонно-ковалентної.

SUMMARY

The analysis of behavior of the crystallographic and electronic state in the samples $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ of shows that increase of time of heating influences the change of filling rate of their state.

Intensity redistribution proving the local reconstruction of the atomic order accompanied by the priority structure spectrum change under the conditions of ferrite heating time change proves the metastability of crystal structure state within studied diagonal group of planes.

The change of the states filling rate within x-ray emission spectrums is revealed in co-existence of the fine structure elements of the spectrum $FeK_{\beta_1\beta_1'}$, one of them reflects structure electronic state with metal link, while the others – with ion-covalent link.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Варшавский М.Т., Пашенко В.П., Мень А.Н., Сунцов Н.В., Милославский А.Г. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. – Москва, «Наука». – 1988. – 244 с.
2. Архаров В.И., Самойленко З.А., Пашенко В.П., Нестеров А.М. Проявление кластеризации структуры марганец-цинковых ферритов в рассеянии рентгеновских лучей// Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 10. – С.2184-2187.
3. Самойленко З.А., Абрамов В.С., Пашенко В.П., Ивахненко Н.Н. Особенности поведения атомной структуры матричной решетки и кластеров в $Mn_xZn_yFe_2O_4$ ферритах // ФТВД. – 2002. – Т. 12, №1. – С. 14-22.
4. Самойленко З.А., Пашенко В.П., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. Искажения матричной структуры и появление кластеров в монокристаллических $Mn_xZn_yFe_2O_4$ ферритах // ФТТ. – 2001. – Т.43, № 8. – С.1496-1502.
5. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пашенко В.П., Копяев О.В., Остафийчук Б.К., Гасюк И.М. Эволюция ближнего, мезоскопического и дальнего порядков в структуре магний-цинковых ферритов // ЖТФ. – 2002. – Т. 72, № 3. – С. 83-86.
6. Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. Слоистая металлизация ферритов $Mg_{0.56}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 10. – С. 1846-1851.
7. Китайгородский Л.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. –М.: Наука, 1952. – 588 с.
8. Блохин В.А. Физика рентгеновских лучей. – Москва. – 1957. – 510 с.
9. Томсен К., Кардон М. В кн.: Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / под. ред. Гинзбурга Д.М. - М.: Мир, 1990. – 504 с.

Надійшла до редакції 28.09.2005 р.

УДК 511.3

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ В РЕАКЦИОННО-ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЕ ПРИ ГАЗОВОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Ю.М. Буравлев, О.О. Демянюк

Процессам, протекающим в металлах и сплавах при их газовой химико-термической обработке (ХТО), посвящено значительное число работ [1-34 и др.]. Однако, до настоящего времени многие стороны явлений, реализующихся в реакционно-диффузионной зоне, изучены недостаточно. В большинстве публикаций обычно рассматриваются реакции и процессы, связанные с участием рабочего элемента (например, азота – при азотировании, углерода – при цементации и т.п.), основного и легирующих элементов обрабатываемых сплавов. Что касается компонентов, таких как водород и кислород, присутствующих в рабочих газах и их смесях (аммиак, метан и др.) или вводимых для улучшения физико-технологических свойств поверхностных слоев металла, то эта сторона обсуждается значительно слабее. Целью настоящего сообщения является рассмотрение особенностей участия водорода и кислорода в процессах газовой ХТО металлов и сплавов, а также изложение некоторых соображений по особенностям этих процессов.

В сложном комплексе процессов, сопровождающих ХТО, значительный интерес представляют особенности влияния кислорода на формирование реакционно-диффузионной зоны.

В зависимости от принятого способа ХТО, времени и приема транспортировки рабочей смеси в эту зону применяются следующие варианты:

1. Рабочая смесь реагирующего газа с кислородом подается длительное время (несколько часов).
2. Вначале производится оксидирование металла в течение 10-15 мин, затем конкретная ХТО.
3. Вначале производится конкретная ХТО, а затем оксидирование в течение 20-30 мин или около 1 часа.
4. Содержание кислорода меняется от 1-2 до ~10% (при использовании 35-40% воздуха в смеси) и смесь с аммиаком подается в рабочую зону.
5. Известно, что аммиак получают из азота и водорода при 450-500°C и давлении ~30МПа в присутствии железного катализатора. Поэтому возможно протекание соответствующих реакций при азотировании.

Кислородосодержащие газы повышают скорость формирования такой зоны, чем выше кислородный потенциал атмосферы, тем интенсивнее идет процесс. Известно, что хотя углекислый газ, содержащийся в экзогазе (90% N_2 , 10% CO_2), - окислитель, но с аммиаком может служить науглероживающим компонентом, и в смеси $NH_3-CO_2-N_2$ возможны следующие реакции



При экспериментальном рассмотрении особенности процессов ХТО сталей был отмечен ряд особенностей влияния оксидирования в присутствии кислорода [22, 28-37 и др.], которые кратко ниже излагаются следующим образом.

Термодинамика обобщает способность веществ к реагированию так называемым химическим сродством веществ и в количественной форме измеряется в условиях постоянного давления и заданной температуры величинами изменения изобарного потенциала реакции ΔZ^0 (иногда эта величина называется изменением свободной энергии реакции ΔG^0).

Температурная функция изменения изобарного потенциала реакции ΔZ^0 и упругости диссоциации оксида записывается следующим образом

$$\Delta Z^0 = -RT \ln k_p = -RT \ln P_{O_2} = -19,12T \lg P_{O_2}. \quad (4)$$

На рис. 1 приведены различные характеристики прочности некоторых оксидов, отнесенные к молю реагирующего кислорода. По мере возрастания химического сродства металла к кислороду и, тем самым, с повышением прочности оксида соответствующие линии закономерно смещаются вниз. Металл более прочного оксида Me'' может отбирать кислород от менее прочного оксида Me' , кривая для которого расположена выше, по реакции



Известно, что приложение термодинамики к реакциям в твердом состоянии дает приближенную картину, поскольку скорость таких реакций определяется скоростью перемещения частиц в слое промежуточного продукта или реакции на границах раздела фаз. Поэтому одной из существенных характеристик процесса является ход реакции во времени.

Если рассматривать связь изменения толщины нарастающего оксида или привеса образца металла, окисляющегося при определенной температуре, со временем, то она может быть выражена рядом зависимостей: линейной, параболической, кубической, и логарифмической. При этом довольно часто единая

кривая окисление – время может сочетать в себе две или несколько зависимостей: например, металл или сплав может окисляться по параболической зависимости с дальнейшим переходом к линейной.

В [35-37] некоторые реакции взаимодействия железа и его оксидов с водородом оксидом углерода представлена следующим образом.

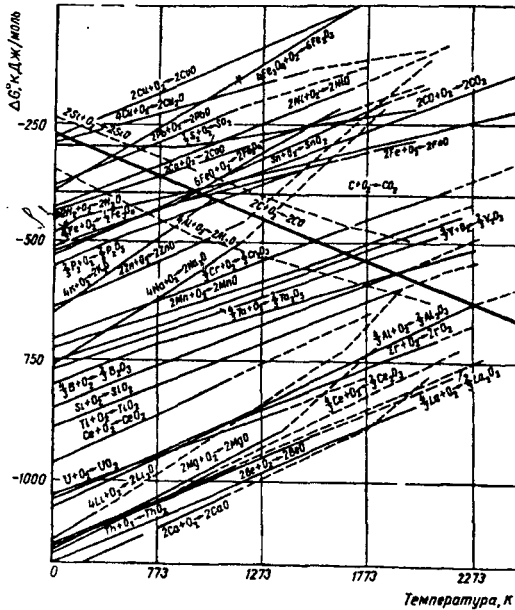
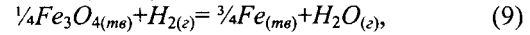
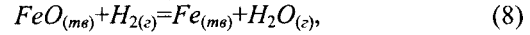
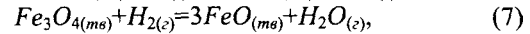
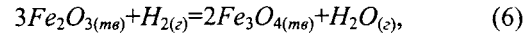


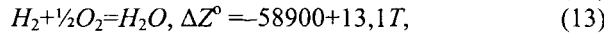
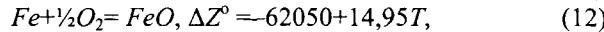
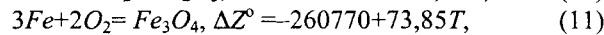
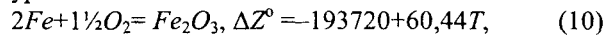
Рис. 1. Зависимость свободной энергии образования оксидов некоторых металлов от температуры

представлена следующим образом.

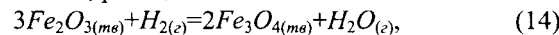
Восстановление водородом. Сначала описываются условия равновесия следующих систем:



Значительно проще зависимости K_p от T получают с помощью эмпирических выражений для ΔZ реакций окисления железа и горения водорода. В частности, можно исходить из нижеследующих уравнений:



Восстановление оксида железа. В отличие от остальных, реакция



является экзотермической, в силу чего с ростом температуры равновесная газовая фаза обогащается водородом.

Пользуясь вышеприведенными данными, имеем

$$\Delta Z^\circ = 720 - 20,52T, \quad \lg K_p = -157/T + 4,49. \quad (15)$$

Восстановление магнетита до закиси железа. Так как реакция



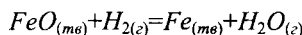
протекает с поглощением тепла, то константа равновесия ее увеличивается с ростом температуры, т.е. содержание водорода в равновесной газовой смеси падает.

Аналогично предыдущему находится:

$$\Delta Z^\circ = 15720 - 15,9T, \quad \lg K_p = -3435/T + 3,48. \quad (17)$$

Естественно, что область применимости приведенных выражений ограничена с одной стороны температурой 572°C, ниже которой востит метастабилен, а с другой – температурой 1371°C, когда эвтектика $Fe_3O_4 + FeO$ расплавляется.

Восстановление закиси железа. Реакция

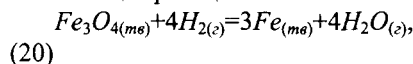


эндотермична, вследствие чего равновесие с повышением температуры сдвигается вправо, т.е. в сторону обогащения газовой фазы парами воды.

Зависимость K_p от T находится:

$$\Delta Z^\circ = 3150 - 1,85T, \quad \lg K_p = -689/T + 0,40. \quad (19)$$

Восстановление магнетита до железа. Равновесие, отвечающее реакции



может иметь место лишь при температурах ниже 572°C, т.е. в условиях, когда востит термодинамически неустойчив. Поскольку реакция сопровождается поглощением тепла, постольку росту температуры соответствует сдвиг равновесия вправо и обеднение газовой фазы водородом.

Графическое изображение условий равновесия представлено на рис. 2.

Восстановление оксида углерода. Стехиометрические уравнения частных реакций

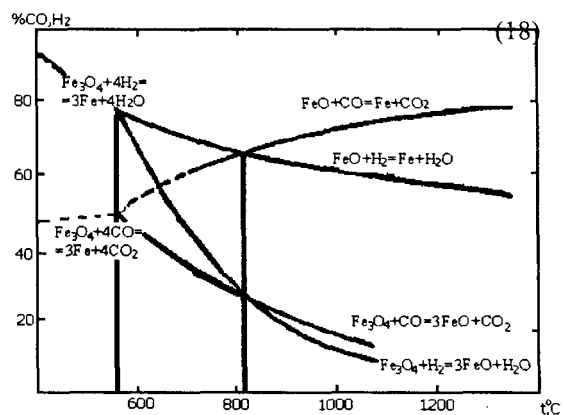


Рис. 2. Сопоставление условий равновесия в системах Fe–O–H и Fe–O–C



совершенно аналогичны ранее рассмотренным с участием водорода. Поэтому многое из того, что было сказано выше, можно полностью перенести на восстановление окислов железа с помощью окиси углерода.

Восстановление оксида железа. Реакция



ведет к понижению энтальпии системы. В силу этого, константа равновесия ее уменьшается с ростом температуры.

Иначе говоря, содержание CO в равновесной газовой смеси повышается вместе с T . Принимая во внимание вышеприведенные данные, находим:

$$\Delta Z^\circ = -7880 - 12,87T; \lg K_p = 1723/T + 2,82. \quad (26)$$

Восстановление магнетита до закиси железа. Реакция



эндотермическая и, в отличие от предыдущей, ее константа равновесия растет с температурой.

Для этой реакции

$$\Delta Z^\circ = 7120 - 8,25T \text{ или } \lg K_p = -1555/T + 1,81 \quad (28)$$

восстановление закиси железа. Реакция



сопровождается выделением тепла, вследствие чего равновесие сдвигается с ростом температуры влево

$$\Delta Z^\circ = -5450 + 5,80T; \lg K_p = 1191/T - 1,27 \quad (30)$$

Восстановление магнетита до железа. Равновесное состояние системы



Возможно лишь при температуре ниже $572^\circ C$, когда закись железа термодинамически неустойчива. Реакция (31) – экзотермическая, и рост температуры сдвигает равновесие влево. Зависимость K_p от T

$$\lg K_p = 2020/T - 2,00. \quad (32)$$

При принятых допущениях (невысокие общие давления, постоянство составов конденсированных фаз, совпадение их с формулами окислов) равновесие в системе $Fe-O-C$ в целом, в предположении полной заторможенности реакции $2CO \rightarrow C + CO_2$ изобразится графически так же, как и при восстановлении водородом (рис. 2). До температуры $1083^\circ K$ окись углерода можно полнее использовать при восстановлении Fe_3O_4 и FeO , нежели водород, так как соответствующие кривые для CO здесь лежат ниже, чем кривые для H_2 . Обратное положение справедливо для температуры выше $1083^\circ K$ – в этом случае полнее используется водород.

При рассмотрении этого эффекта необходимо принять во внимание ряд обстоятельств:

1. Процессы взаимодействия кислорода, водорода и азота, как между собой, так и с основой сплава и легирующими элементами протекают не только на границе раздела газовой фазы – твердое тело, но и в более глубоких слоях. Они протекают в различных объемах металла по глубине и определяются температурой, временем, концентрацией кислорода в газовой смеси, составом металла, а также условиями ХТО.

2. В зависимости от условий образования оксидные пленки имеют резко различные физико-химические свойства. Известно, что окисление может происходить с образованием тонких оксидных пленок и с нарастанием относительно толстой окалины. В тонкой оксидной пленке существует сильное электрическое поле с движением по определенным закономерностям электронов и ионов. Механизм Вагнера предполагает утолщение оксидного слоя, определяемое диффузией вследствие концентрационного градиента, а скорость диффузии в решетке определяется движением катионов между вакантными местами в решетке.

3. С увеличением содержания кислорода в аммиаке при азотировании стали содержание его в поверхностных слоях сплавов повышается. При этом толщина слоя, обогащенного кислородом, становится соизмеримой с размерами диффузионной зоны.

4. Весьма важным является вопрос об особенности диффузии самого кислорода в сплавах железа. Расчеты коэффициентов его диффузии при азотировании ($\sim 600^\circ C$) показали, что толщина слоя, в котором кислород может диффундировать достигает нескольких десятков мкм, что удовлетворительно согласуется с опытными данными.

При использовании для ХТО различных видов концентрированных потоков энергии (КПЭ): тлеющей разряд, ионные пучки, лазерное излучение и др., реализуются факторы, существенно усложняющие протекающие явления: ионно-лучевое перемешивание, эрозия, появление жидкой фазы, процессы ионизации в газовой среде, ударные волны и т.д.

Кислород, содержащийся в оксидных пленках, существенно влияет на развитие эрозионных и диффузионных процессов под воздействием электрических разрядов. Обобщение имеющихся фактов позволяет высказать следующее [24-26 и др.]: 1) независимо от того, присутствует ли кислород в газовой фазе или в поверхностных слоях стали его влияние проявляется весьма заметно; 2) степень влияния кислорода на развитие указанных процессов является следствием их суперпозиции; 3) суммарное проявление эффекта зависит от мощности, особенностей и продолжительности воздействия КПЭ; 4) влияние кислорода при использовании искрового разряда в аргоне весьма сильно сказывается даже при его очень малых содержаниях (примерно около 0,001% и более) на протекание процесса обыскривания сталей, а также при воздействии дугового разряда на сплавы титана при вариации состава смеси аргон-кислород [39].

Следует также обратить внимание на то, что при реакциях, связанных с разложением углеводородов происходит ряд сложных физико-химических процессов [40]. Так, в таблице представлены данные, характеризующие особенности образования пироуглерода из метана на поверхностях металлов и сплавов. Характерно, что каталитическая активность сталей существенно зависит от их состава.

Таблица. Образование пироуглерода из метана на металлах (температура 1000°C, давление атмосферное) [40]

Металл	Время установления стационарной скорости, ч	Толщина пленки при достижении стационарной скорости, мкм
Сталь-2	14	55
Титан-бор	25	42
Сталь X18H10T	10	40
Титан	10	17
Кобальт	16	16
Никель	4	3,0
Хром	8	2,0
Вольфрам	8	1,3
Молибден	2	0,9
Вольфрам-рений (рения 20%)	2	0,4
Платина	2	0,2

Необходимо также отметить, что воздействие кислорода и водорода значительно зависит от того, присутствуют ли они в обычной молекулярной форме, в виде паров воды или диоксида углерода, степень диссоциации которых существенно связана с температурой процесса. Имеющаяся в этом направлении литература недостаточна и противоречива [16, 29, 30 и др.]

При рассмотрении физико-химических процессов определяющих особенности реализации ХТО весьма полезным будет привлечение сведений, имеющих отношение к рассматриваемым процессам и содержащихся в ряде публикаций, зарегистрированных в качестве открытий [41-54].

Имеющаяся информация о роли водорода в процессах ХТО различных металлов и сплавов [12-20 и др.] дает основания отметить следующее [20]:

1. В газовой фазе в зоне физико-химического и термического влияния под воздействием водорода возникает и развивается комплекс сложных процессов. Влияние водорода на развитие диффузионных процессов при ХТО металлов и сплавов концентрированными потоками энергии определяется суперпозицией ряда факторов, зависящих как от условий обработки (тип и параметры источника КПЭ, температура и время обработки, состав газовой фазы и др.), так и от состава и структуры обрабатываемого металла или сплава.

2. Процессы, сопровождающие водородо-стимулированную диффузию в металлах и сплавах при ХТО, могут быть описаны схемой, которая от ранее предложенных отличается тем, что реакционная зона представляет собой многослойный, по крайней мере, 4-5 слоев, объем металла (по типу "сэндвича").

3. Как известно, поглощение водорода, его взаимодействие с другими элементами, диффузионная подвижность зависят от структуры и композиции сплавов. Его влияние на протекание диффузионных процессов, в свою очередь, будет определяться этими факторами, а также способностью сплавов накапливать водород в объемах кристаллических решеток.

4. Какие же концентрации водорода, вводимого в газовую смесь, могут считаться оптимальными в отношении инициирования диффузионных процессов? Явление имеет экстремальный характер. Степень влияния водорода будет определяться конкретными условиями ХТО: составом сплавов, концентрацией водорода в газовой среде, температурными и физико-химическими условиями применения КПЭ, реакциями, протекающими в газовой фазе, в пограничных и более глубоких слоях и т.д.

5. Что касается основных реакций, то необходимо уточнить, в частности, соотношение [10 и др.].



где $N[Fe]$ – раствор азота в железе. Более логично его изобразить в виде



где $N[Fe]$, $H[Fe]$ – концентрация соответственно азота и водорода в железе; α и β – коэффициенты, описывающие

удельный вес (пропорциональность) перехода соответственно этих элементов из газовой фазы в металл.

Известно, что насыщение водородом поверхностных слоев приводит к обезуглероживанию сталей (водородная коррозия). Этот процесс реализуется при температуре 300-600°C в соответствии с реакцией.



При этом образовавшийся метан накапливается в дефектных областях, что приводит к дополнительному повышению внутренних напряжений [20, 22 и др.].

6. Поскольку ХТО металлов и сплавов КПЭ включает процессы в газовой фазе, на поверхности раздела, диффузию элементов в глубь материала, химическое взаимодействие диффузанта с компонентами (процессы реакционной диффузии), необходимо учитывать действие водорода в каждом из указанных процессов.

7. При использовании ХТО формирование диффузионной зоны в большинстве случаев идет с участием определенного диффузанта (азота, углерода и др.), водорода, основного элемента сплава и легирующих элементов. Поэтому общий характер протекающих процессов необходимо рассматривать с учетом не только соответствующих двойных диаграмм, как считалось ранее, но и тройных, например, $Fe-N-H$ при азотировании и т.п. При этом следует подчеркнуть, что водород выступает в роли реагента, активизирующего диффузионные процессы, а не только элемента-разбавителя, элемента-восстановителя оксидов и др., как полагается это рядом авторов.

8. В зависимости от типа источника энергии соотношение процессов, протекающих в реакционных зонах газовой и твердой фазах, может существенно изменяться. Так, воздействие мощного лазерного излучения по сравнению с ионными пучками приводит к большему развитию эрозионных процессов. Определенное значение имеет то обстоятельство, что внедрение и дальнейшая диффузия элементов зависят от характера источников нагрева. Известно, что по сравнению с обычным нагревом растворимость самого водорода в железе и никеле возрастает примерно в два раза в случае адсорбции из плазмы.

9. Влияние водорода на инициирование диффузионных процессов в металлах, а также в газовой фазе и в граничных участках может быть учтено, в общем виде, введением в основную формулу (34) некоторых коэффициентов

$$D = \beta D_0 \exp(-\alpha Q/RT), \quad (34)$$

где α - коэффициент, учитывающий изменение энергии активации, диффузии и эрозии; β - коэффициент, характеризующий процессы возбуждения и ионизации.

Особое значение имеет то обстоятельство, что при высокой температуре молекулы водорода диссоциируют с поглощением тепла, которое в дальнейшем выделяется обратно с большим тепловым эффектом при образовании из атомов молекул. Таким образом, эти процессы, обусловленные действием водорода *in statu nascendi* (в состоянии зарождения), необходимо учитывать при рассмотрении этих процессов.

Дополнительные исследования были направлены на изучение возможности расширения способов ХТО металлов и сплавов. В результате проведенных опытов были созданы методы для одновременной обработки в соответствующих контейнерах листовых и трубчатых образцов с целью одновременного получения на их разных поверхностях, например, азотированных или цементованных слоев и т.д. (рис. 4, 5) [55, 56].

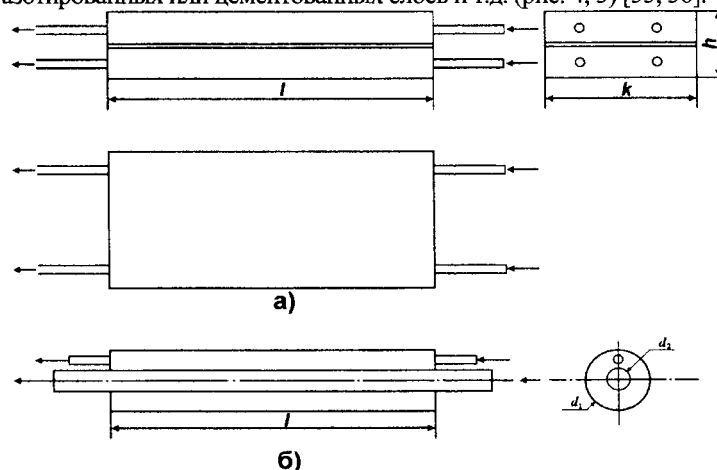


Рис. 4 Схемы комбинированной одновременной ХТО листовых (а) и трубчатых (б) изделий

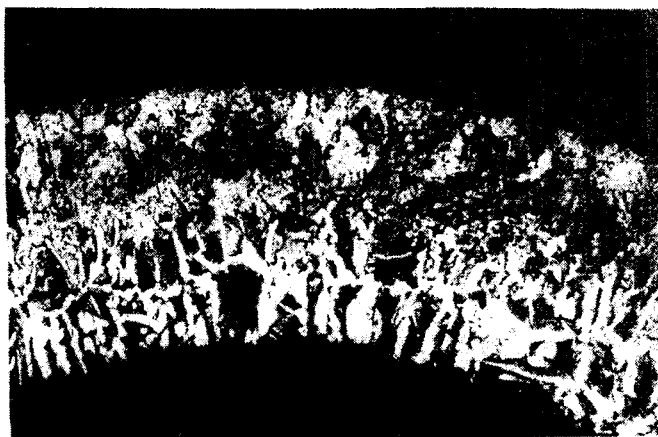


рис. 5. Микроструктура трубчатого образца нержавеющей стали при одновременном азотировании (внешний слой) и цементации (внутренний слой) $\times 100$

Расширение границ применения этих способов позволит увеличить число вариантов их использования и получить еще больше выгоды в разных аспектах: ресурсосберегающем, экологическом и др. Так, можно представить различные схемы их реализации в случае одновременной обработки нескольких плоских образцов или при обработке уже готовых узлов, например, теплообменных аппаратов и т.д.

ВЫВОДЫ

1. Анализ литературных данных по особенностям влияния состава газов на процессы азотирования и цементации свидетельствует о неоднозначности существующих мнений.

2. При оценке процессов, проте-

кающих в реакционно-диффузионной зоне, необходимо более полно учитывать термодинамические и кинетические закономерности. Определенное внимание должно быть обращено на ряд явлений, содержащихся в группе публикаций, зарегистрированных в качестве открытий.

3. Поскольку эффекты, сопровождающие пареокидирование металлов и сплавов, остаются недостаточно изученными, имеющиеся данные свидетельствуют о необходимости проведения исследований с целью выяснения явлений, протекающих при использовании различных вариантов ХТО.

4. При разработке адекватной физической модели процессов газовой ХТО необходимы конкретные исследования совместного влияния не только азота, углерода, а также кислорода, водорода, паров воды диоксида углерода, и общего состава газовой смеси на различные типы обработки, с одной стороны, и композиции сплавов при использовании конкретных рабочих условий, с другой.

5. Разработаны способы комбинированной одновременной ХТО металлов и сплавов в виде листовых или трубчатых изделий с целью получения на их разных поверхностях, например, азотированных или цементованных слоев и др.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуті особливості формування реакційно-дифузійної зони при газовій хіміко-термічній обробці металів і сплавів. Обговорюються питання впливу водню і кисню на процеси, що протікають у поверхневих шарах. Висловлено деякі розуміння про перспективи дослідження в цьому напрямку.

SUMMARY

The work considers the peculiarities of formation of reactionary- diffusion zone in terms of gas chemical and thermal treatment metals and alloys. The influence of hydrogen and oxygen on the processes taking place in the upper layers in discussed. Some reasons of research prospective are suggested.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гуляев А.П. Металловедение. Металлургия, 1987. – 544 с.
2. Кнорозов Б.В., Усова А.Ф., Третьяков А.В. и др. Технология металлов и материаловедение. М., Металлургия, 1987. – 800 с.
3. Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Верошнин Л.Г. и др. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М., Металлургия, 1981. – 424 с.
4. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.И. и др. Теория и технология азотирования. М., Металлургия, 1991. – 320 с.
5. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М., Наука, 1994. – 303 с.
6. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М., Металлургия, 1983. – 217 с.
7. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. М., Металлургия, 1982. – 230 с.

8. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К. и др. Водородная технология титановых сплавов. М., МИСиС, 2002. – 392 с.
9. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С. и др. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М., МГТУ, 1999. – 400 с.
10. Чаттерджи Р., Фишер И., Эйзели Н. и др. Азотирование и карбонитрирование. М., Металлургия, 1990. – 280 с.
11. Бабад-Захряпин А.А., Кузнецов Г.Д. Текстурированные высокотемпературные покрытия. М., Атомиздат, 1980. – 176 с.
12. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. М., Металлургия, 1968. – 250 с.
13. Лариков Л.Н., Красильников В.С. Аномальное проникновение аргона в алюминий при совместной бомбардировке его поверхности ионами аргона и водорода. Киев, Ин-т металлофизики АНУ СССР, 1979. Препринт ИМФ, 1979. – 19 с.
14. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенство структуры металла. М., Металлургия, 1979. – 221 с.
15. Похмурський В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. Львів, ФМІ, 1998. – 208 с.
16. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И. и др. Азот в металлах. М., Металлургия, 1976. – 224 с.
17. Шмыков А.А., Хорошайлов В.Г., Гюлиханданов Е.Л., Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали. М., Металлургия, 1991. – 160 с.
18. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мокрачева М.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М., Наука, 1985. – 232 с.
19. Герасимов С.А. Научные основы разработки технологических процессов азотирования конструкционных легированных сталей, обеспечивающих повышение работоспособности изнашивающихся сопряжений машин. Дисс... докт. техн. наук: 05.02.01. – М., 1997. – 563 с.
20. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Мирославский А.Г. и др. Водород в диффузионных процессах химико-термической обработки металлов и сплавов. Киев, Наукова думка, 1999. – 256 с.
21. Алексеев В.И., Киселева О.И., Левшина И.В. Роль высокого давления водорода в явлении сероводородного коррозионного растрескивания стали // Физико-химическая механика материалов, 1990. – №2. – С. 33-36.
22. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
23. Лившиц Л.С., Хакимов А.Н. Металловедение сварки и термическая обработка сварных соединений. – М.: Машиностроение, 1986. – 276 с.
24. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Шевченко В.П. и др. О влиянии кислорода на процессы химико-термической обработки металлов и сплавов. Препринт ДонНУ № 2000 – 2. Донецк, ДонНУ, 2000. – 86 с.
25. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Шевченко В.П. и др. Особенности оптимизации состава газовой среды при химико-термической обработке металлов и сплавов. Препринт ДонНУ № 2003-5. Донецк, ДонНУ, 2003. – 118 с.
26. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Шевченко В.П. и др. Особенности формирования реакционно-диффузионной зоны при химико-термической обработке металлов и сплавов. ОТТОМ-5, т. I. Харьков, ННЦ ХФТИ, 2004. – С. 230-234.
27. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кренинг М. и др. Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов. Томск, ТГУ, 2000. – 264 с.
28. Иванов А.И., Пугачева Т.М. Современные методы оксидирования стальных изделий, область и перспективы их использования. ОТТОМ-2. Харьков ННЦХФТИ, 2001. – С. 107-111.
29. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М., Металлургия, 1980. – 712 с.
30. Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В. и др. Константы взаимодействия металлов с газами. М., Металлургия, 1987. – 368 с.
31. Линецкий Б.Л., Крупин А.В., Опара Б.К. и др. Нагрев редких металлов и сплавов в вакууме. М., Металлургия, 1985. – 184 с.
32. Колачев Б.А. Водород в металлах и сплавах. МиТОМ, 1999, 3. – С. 3-11.
33. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле. М., Энергatomиздат, 2000. – 288 с.
34. Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В. Термоводородная обработка как основа водородных технологий титановых сплавов. Труды III Межд. конф. Водородная обработка материалов. Донецк, 2001. – С. 193-195.
35. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов Ч. I. М., Металлургиздат, 1962. – 672 с.

36. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М., Металлургия, 1965. – 428 с.
37. Яковлев В.В., Арсентьев П.П., Крашениников И.П. и др. Общая металлургия. М., Металлургия, 1986. – 360 с.
38. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк, ДонНУ, 2000. – 429 с.
39. Вовк В.Н., Одиноква Л.П., Бубыр С.И. и др. Влияние состава атмосферы на интенсивность дугового спектра титана и характер воздействия дугового разряда на поверхность титановых электродов. Металлургия и химия титана. Т. II. М., Металлургия, 1968. – С. 334-340.
40. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой среды. М., Химия, 1972. – 136 с.
41. Грязнов В.М., Шимулис В.И., Ягодовский В.Д. Свойство металлических катализаторов, находящихся в состоянии двумерного пара. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1986, № 3. – С.1.
42. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г., Явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа – эффект курдюмова. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1981, № 26. – С.1.
43. Елютин В.П., Манухин А.В., Павлов Ю.А. Закономерность пирометаллургического восстановления элементов из оксидов. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1986, № 7. – С.1.
44. Добаткин В.И., Белов А.Ф., Эскин Г.И. и др. Закономерность кристаллизации металлических материалов. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1983, № 37. – С.1.
45. Брандт Н.Б., Лифшиц И.М., Гинзбург Н.Г. и др. Явление электронно-топологических фазовых переходов металлов при упругих деформациях. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1981, № 25. – С.1.
46. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Явление образования в поликристаллах неравновесных границ зерен при поглощении ими решеточных дислокаций. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1988, № 17. – С.1.
47. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. Явление возникновения водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металлов. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1986, № 31. – С.1.
48. Поляков А.А., Гаркунов Д.Н., Шпеньков Г.П., Матюшенко В.Я. Явление образования насыщенной водородом зоны в подповерхностном слое металла при трении (явление "водородного изнашивания металлов"). Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1990, № 30. – С.1.
49. Виноградов А.П., Барсуков В.Л., Урусов В.С. и др. Свойство неокисляемости ультрадисперсных форм простых веществ, находящихся на поверхности космических тел. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1988, № 17. – С.1.
50. Елютин В.П., Костиков В.И., Маурах М.А. и др. Явление ускоренного испарения углерода из металлокарбидных и карбидоуглеродных эвтектик. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1970, № 7. – С.1.
51. Абкин А.Д., Брук М.А., Муромцев В.И. и др. Явление существования низкотемпературного предела скорости химических реакций. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1978, № 6. – С.1.
52. Баранов С.М. О поверхностно-активной составляющей стали. Явление изменения структуры и свойств сплавов на железной основе. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1973, № 29. – С.1.
53. Крицкая В.К., Ильина В.А., Нархов А.В. Явление обратимых изменений кристаллической структуры твердых растворов внедрения. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1978, № 11. – С.1.
54. Колотыркин Я.М., Заец И.И., Зайцев И.Д. и др. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов. Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1990, № 3. – С.1.
55. Буравлев Ю.М., Милославский А.Г., Иваницын Н.Г. и др. Способ химико-термической обработки металлических трубчатых изделий. Патент Украины от 15.11.2004 г., № 3330.
56. Буравлев Ю.М., Милославский А.Г., Иваницын Н.Г. и др. Способ химико-термической обработки металлических листовых изделий. Патент Украины от 16.05.2005 г., № 6822.

Надійшла до редакції 10.09.2005 р.

УДК 538.945+537.312.62

ЗМІНА ВИМІРНОСТІ ФЛУКТУАЦІЙНОЇ ПАРАПРОВІДНОСТІ В ab -ПЛОЩИНІ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Ho}$) СТЕХІОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВИЩЕ КРИТИЧНОЇ

М.О. Оболенський, Р.В. Вовк, О.В. Бондаренко

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Як відомо, мале значення довжини когерентності та квазішарувата структура приводить до виникнення широкої флуктуаційної ділянки на температурних залежностях провідності високотемпературних надпровідних сполук (ВТНП) [1]. При цьому, зміна вмісту кисню та домішок істотно впливає на процеси формування флуктуаційних куперівських пар і, відповідно, реалізацію різних режимів існування флуктуаційної провідності (ФП) при температурах вище критичної (T_c) [2]. Це, в свою чергу, дає можливість моделювання провідних характеристик ВТНП-сполук за допомогою повного або часткового заміщення їх складових. Найбільш вивченим, в цьому аспекті, є сполука $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що зумовлено, з одного боку, достатньо відпрацьованою технологією його синтезу і відносно простотою заміни ітрію його ізоелектронними аналогами – з іншого. Проте, не зважаючи на великий експериментальний матеріал, накопичений до теперішнього часу, питання вимірності надпровідної підсистеми при температурах поблизу T_c залишається далеким від остаточної визначеності. Очевидно, істотну роль тут відіграє той факт, що значна частина наявних експериментальних даних була одержана на керамічних і текстурованих зразках різної технологічної передісторії (див., наприклад [2,3]). Враховуючи вищесказане, в даній роботі була поставлена мета дослідження еволюції ФП-властивостей досконалих монокристалічних зразків системи YBaCuO при заміні ітрію на гольмій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристали $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Ho}$) вирощувались розчин-розплавним методом в золотому тиглі за технологією детально описаною в [1]. Вихідними компонентами при цьому слугували сполуки Y_2O_3 , Ho_2O_3 , BaCO_3 , CuO , всі марки ОСЧ. Для резистивних вимірювань були відібрані монокристали розміром: кристал K1 (YBaCuO) - $2 \times 0.3 \times 0.02 \text{ мм}^3$ та кристали K2 і K3 (HoBaCuO) - $2 \times 0.8 \times 0.07 \text{ мм}^3$ і $1.8 \times 0.9 \times 0.06 \text{ мм}^3$ (найменший розмір відповідав напрямку вздовж осі c). Електроконтакти наносились за допомогою наклеювання золотих провідників діаметром 0.05 мм срібною пастою, що дозволяло одержувати низький перехідний контактний електроопір менше одного Ома. Для отримання зразків з оптимальним вмістом кисню і високою T_c , проводилося їх відпалювання в потоці кисню на протязі трьох діб при температурі 420°C. Електроопір в ab -площині вимірювався по стандартній 4-х зондовій схемі на постійному струмі до 10 мА. Температура зразка вимірювалась мідь-константановою термопарою.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На рис.1 представлені температурні залежності в ab -площині монокристалів K1, K2 і K3. На вставках (а) і (б) показані резистивні переходи в надпровідний стан цих же зразків (нумерація кривих на вставках відповідає нумерації на малюнку) на різних температурних інтервалах. Видно, що у всіх випадках залежності відтворюють квазіметалеву поведінку, яка характеризується наявністю широкої лінійної ділянки при високих температурах. При цьому, низьке значення питомого електроопору при кімнатній температурі $\rho_{ab}(300\text{K})$ (156; 135 і 125 мкОм·см для кристалів K1, K2 і K3, відповідно) разом з високою критичною температурою ($T_c \approx 91\text{K}$) і вузькою шириною надпровідного переходу ($\Delta T_c \leq 0.3\text{K}$ для K1 та $\Delta T_c \approx 0.5\text{K}$ для K2 і K3) свідчить про високий ступінь досконалості досліджуваних зразків. Співвідношення $\rho_{ab}(300\text{K})/\rho_{ab}(0\text{K})$ складає 40, 12.5 і 12 для кристалів K1, K2 і K3, відповідно (значення $\rho_{ab}(0\text{K})$ визначалося в точці перетину прямої, яка інтерполіє лінійну ділянку залежності $\rho_{ab}(T)$ з віссю ординат).

Як видно з рис.1, при температурах $T < 160\text{K}$ відбувається відхилення експериментальних точок від лінійної залежності, що свідчить про появу деякої надлишкової провідності, температурна залежність якої може бути отримана за допомогою співвідношення:

$$\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma_0(T),$$

або

$$\Delta\sigma(T) = [\rho_0(T) - \rho(T)] / [\rho_0(T) \rho(T)],$$

де $\sigma = \rho^{-1}$ – експериментальні значення провідності, $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$ – провідність, що визначається екстраполяцією лінійної ділянки в нульове значення температури. Найвірогіднішою причиною виникнення цієї надлишкової паропровідності може бути флуктуаційне спаровування носіїв, вперше теоретично обґрунтоване в моделі Асламазова-Ларкіна [4], яка була в подальшому розвинена у роботі Лоуренса-Доніаха [5]. Згідно [5], флуктуаційна поправка до провідності може бути описана ступеневою залежністю виду:

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{16d\hbar\varepsilon} \left\{ 1 + \left[\frac{2\xi_c(0)}{d} \right]^2 \varepsilon^{-1} \right\}^{-1/2},$$

(2)

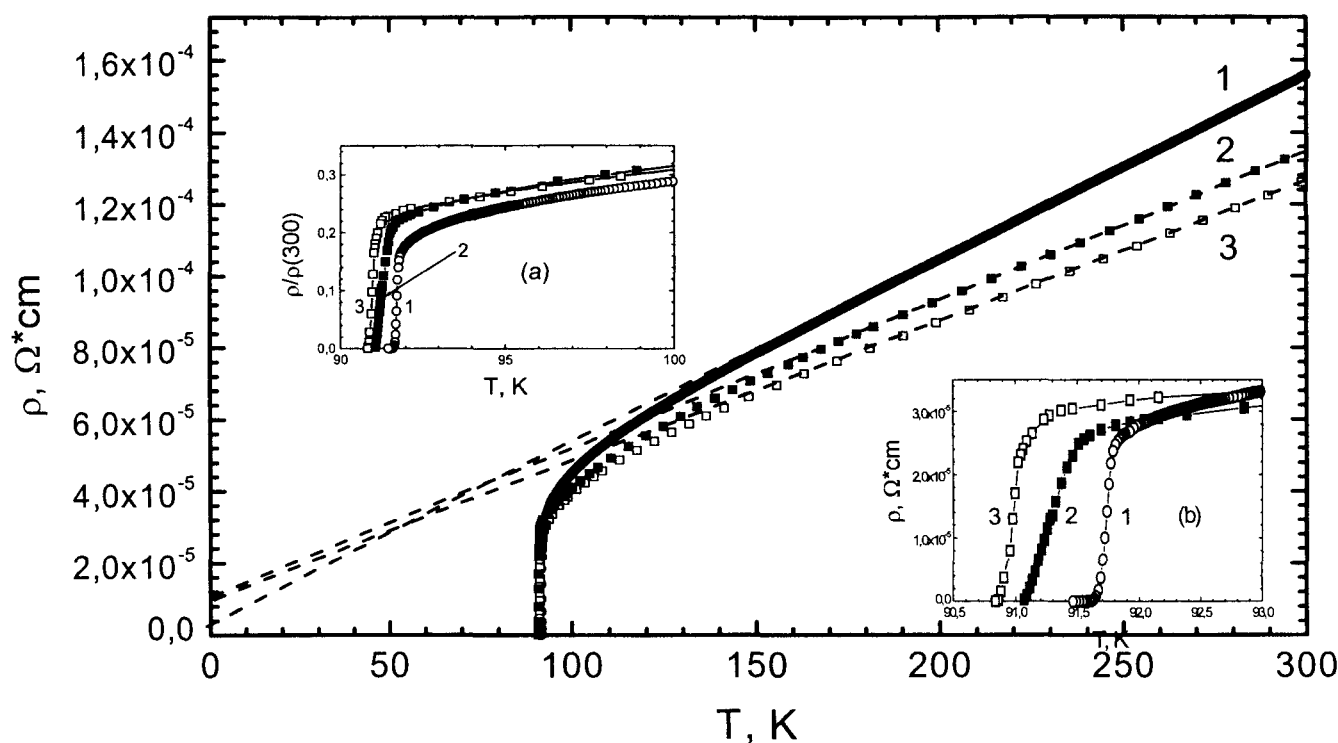


Рис.1. Температурні залежності електроопору $\rho_{ab}(T)$ монокристалів 1-YBaCuO (K1) і 2,3-HoBa₂Cu₃O_{7-δ} (K2 і K3). Вставка (а): залежності $\rho_{ab}(T)/\rho_{ab}(300)$ кристалів K1, K2 і K3 при $T \leq 100$ K. Вставка (б): резистивні переходи у надпровідний стан кристалів K1, K2 і K3. Нумерація кривих на вставках відповідає нумерації на рисунку

яка в граничних випадках (поблизу T_c , при $\xi_c \gg d$ - взаємодія між флуктуаційними куперівськими парами реалізується у всьому об'ємі надпровідника - 3D-режим, або віддалік T_c , при $\xi_c \ll d$ - взаємодія можлива тільки в площинах провідних шарів - 2D-режим) переходить в [4]:

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (3)$$

або:

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}, \quad (4)$$

де $\varepsilon = (T - T_c^{mf})/T_c^{mf}$ - зведена температура; T_c^{mf} - критична температура в наближенні середнього поля; ξ_c - довжина когерентності вздовж осі c і d - товщина двовимірного шару. У разі порівняння з експериментальними даними $\xi_c(0)$, d і T_c в рівняннях (2)-(4) є підгоночними параметрами.

Важливе значення при обчисленні $\Delta\sigma(T)$ має точне визначення T_c^{mf} . У нашому випадку T_c^{mf} знаходилося в точці перетину з віссю температур прямої, що визначається екстраполяцією лінійної ділянки залежності $\Delta\sigma^{-2}(T)$ [6], як це показано на рис.2. При цьому, відхилення експериментальних точок від лінійної залежності при переміщенні вгору по температурі характеризує зміну розмірності надпровідної підсистеми (2D-3D кросовер).

На рис.2 показані температурні залежності $\Delta\sigma(T)$ в координатах $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$. Видно, що поблизу T_c ці залежності добре апроксимуються рівнянням (3) при показнику ступеня $-1/2$, що вказує на тривимірний характер існування надпровідності в цьому температурному інтервалі. Однак при підвищенні температури до $T > 1.05T_c$ відбувається менш швидке, у порівнянні з (4), зменшення $\Delta\sigma$ при зростанні температури,

що може свідчити про зміну вимірності системи. Згідно [6], у цьому випадку 2D-3D кросовер описується рівнянням:

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} \approx d. \quad (5)$$

Значення $\xi_c(0)$, обчислені згідно (3) і (5), склали 1.8 ± 0.5 ; 2.2 ± 0.5 та $3.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$ при $T_{c1}^{mf}=91.71$; $T_{c2}^{mf}=91.25$; $T_{c3}^{mf}=90.95 \text{ K}$ і $d \approx 11.7 \text{ \AA}$ для кристалів K1, K2 і K3, відповідно. Одержаний результат задовільно узгоджується із значеннями $\xi_c=2.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$, які були отримані з вимірювань магнітної сприйнятливості [1] для чистих монокристалів YBaCuO. Разом з тим, як випливає з рис.2, для кристала K3, який має нижчу, в порівнянні з кристалом K1 і K2, критичну температуру, спостерігається сильно розмитий 2D-3D кросовер. Це, вірогідно, може свідчити про наявність у даному зразку подвійного кросовера, який вже спостерігався раніше в [6] для випадку YBaCuO-плівок з незначним відхиленням від стехіометрії. При цьому, спочатку здійснюється перехід з 3D в 2D-режим, вперше обґрунтований у теоретичній роботі Макі-Томпсона [7] (АЛ-МТ кросовер) і тільки потім відбувається кросовер МТ-ЛД-типу в режим ФП, передбачений в моделі Лоуренса-Доніаха [5]. Крім цього, слід зазначити, що залежності $\rho_{ab}(T)$ кристала K3 характеризуються найбільшою із всіх досліджених зразків протяжністю лінійної ділянки (див. вставку (а) до рис.1), що може свідчити про дещо підвищений ступінь дефектності структури даного зразка. Дійсно, згідно [8], підвищення концентрації дефектів може приводити до посилення процесів розпаровування флуктуаційних куперівських носіїв, тим самим звужуючи область існування ФП а також зміщуючи по температурі точку 2D-3D кросовера, що і спостерігалось у нашому випадку.

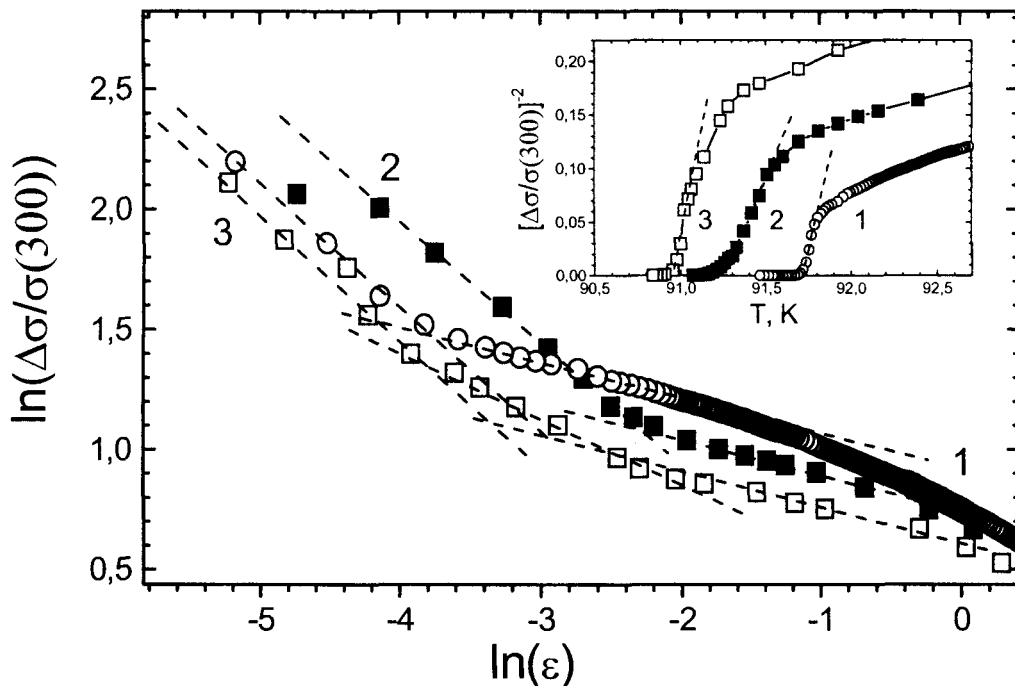


Рис.2. Залежності $\ln \Delta \sigma$ від $\ln \varepsilon$ для монокристалів K1, K2 і K3. На вставці показана методика визначення T_c^{mf} на залежностях $[\Delta \sigma / \sigma(300)]^2(T)$. Нумерація кривих на вставці та рисунку відповідає нумерації на рис.1

КОРОТКІ ВИСНОВКИ

1. Заміна Y на Ho в монокристалах системи $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не змінює істотно критичну температуру і надпровідні параметри даної сполуки.
2. Залежності надлишкової паропровідності $\Delta \sigma(T)$ досліджених зразків поблизу T_c добре описуються в межах теоретичної моделі Асламазова-Ларкіна, а вище точки 2D-3D кросовера, найбільш задовільно - рівнянням теорії Лоуренса-Доніаха. При цьому для кристала K3, з найнижчою, у порівнянні з кристалом K1 і K2, критичною температурою, спостерігається сильно розмитий 2D-3D кросовер, що, ймовірно, може слугувати вказівкою на наявність подвійного АЛ-МТ-ЛД кросовера у даному зразку.
3. Деяке зниження T_c кристала K3, супроводжуване розширенням області лінійної ділянки на залежності $\rho_{ab}(T)$, вірогідно, свідчить про підвищену дефектність даного зразка, що, в свою чергу, може перешкоджати процесам формування флуктуаційних пар і зміщувати по температурі точку 2D-3D кросовера.

РЕЗЮМЕ

В работе исследована флуктуационная проводимость оптимально допированных кислородом монокристаллов $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Ho}$). Показано, что температурная зависимость флуктуационной парапроводимости наиболее удовлетворительно описывается в рамках теоретической модели Лоренца-Дониаха. Однако, в отдельных случаях, возможна реализация режима рассеяния флуктуационных носителей Маки-Томпсона. Уширение области линейной зависимости $\rho_{ab}(T)$ кристалла с наименьшим значением критической температуры, вероятно, свидетельствует о повышенной дефектности структуры данного образца, что, в свою очередь, может препятствовать процессам формирования флуктуационных пар.

SUMMARY

In present work fluctuation conductivity optimum doped by oxygen of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Ho}$) single crystals are investigated. It is shown that temperature dependence of fluctuation paraconductivity satisfactorily described by the Lawrence-Doniach theoretical model. However, on occasion, realization of the scattering regime of the fluctuation carriers of Maki-Thompson is possible. Expansion of linear region of dependence $\rho_{ab}(T)$ crystal with the lowest critical temperature, probably, could be supporting evidence of most defective structure this sample. It can be disturber processes of forming fluctuation superconducting pairing.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Оболенский М.А. и др., ФНТ, т.16, №9, 1103 (1990).
2. Borges H.A. and Continentino M.A., Solid State Commun. **80**, 197 (1991).
3. R.B. van Dover, Schneemeyer L.F., Waszczak J.V. et al., Phys Rev, B 39, 2932 (1989).
4. Асламазов Л.Г., Ларкин А.И., ФТТ, т.10, №4, 1104 (1968).
5. Lawrence W.E. and Doniach S., *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan, 1970*, edited by E. Kanda (Keigaku, Tokyo, 1970), p.361.
6. Соловьев А.Л. и др., ФНТ 28, №2, 144 (2002).
7. Bieri J.B., Maki K. and Thompson R.S., Phys. Rev. B **44**, 4709 (1991).
8. Соловьев А.Л. и др., ФНТ 29, 1281 (2003).

Надійшла до редакції 14.06.2005 р.

УДК 511.3

ЭЛЕМЕНТЫ И УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ОДНОМОДОВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

Т.В. Белик, Д.В. Василенко, С.В. Гунский, В.В. Данилов, В.В. Долбещенков, А.Н. Крыщенко, А.Ю. Липинский, А.Н. Рудякова

Наиболее широкими возможностями по пропускной способности обладают оптические системы передачи, в частности, на основе волоконно-оптических волоконных световодов (ВСв). Вместе с тем одномодовые ВСв (ОМВСв) являются великолепной базой для создания элементов и устройств обработки больших массивов информации. Именно на ОМВСв созданы практически все известные поляризаторы, модуляторы, разветвители – объединители, фильтры, усилители, волоконные лазеры и многие другие устройства [1-3].

Целью настоящей работы является обзор существующих технических решений элементов и устройств на ОМВС, которые потенциально могут найти применение в измерительной технике физиков-экспериментаторов, например, радиофизиков.

1. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ТИПЫ ОМВС

Цилиндрический оптический волновод, состоящий из световедущей жилы – сердцевины, окруженной оптически прозрачной оболочкой, показатель преломления (ПП) которой ниже ПП сердцевины, в технике оптического диапазона получил название *волоконный световод*. В силу ограниченности пространства энергия распространяющегося по сердцевине излучения квантуется: каждому разрешенному уровню энергии ставится в соответствие *мода излучения*, характеризующаяся своей постоянной распространения вдоль оси световода $\beta_i = k_0 n_{\text{эфф}i}$, где $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ – волновой вектор световой волны длиной λ_0 в вакууме, $n_{\text{эфф}i} = c/v_i$ – эффективный ПП данной моды, c – скорость света в вакууме, v_i – групповая скорость моды вдоль оси ВС.

При определенном соотношении между ПП сердцевины и оболочки, длиной волны и радиусом сердцевины разрешенной оказывается только одна мода. Одномодовый режим ВСв осуществляется при:

$$V = (2\pi r_0 / \lambda_0)(n_c^2 - n_{\text{об}}^2) < 2,405,$$

где V – нормализованная частота, r_c – радиус сердцевины ОМВС, n_c и $n_{\text{об}}$ – соответственно ПП сердцевины и оболочки. Величина $(n_c^2 - n_{\text{об}}^2)^{1/2}$ называется *числовой апертурой (NA)*. Этот параметр определяет максимальный угол ввода луча в световод Θ : $NA = \cos\Theta$. Учитывая, что $n_c > n_{\text{об}}$ и вводя относительную разность ПП: $\Delta = (n_c - n_{\text{об}})/n_c$, получим следующее выражение для числовой апертуры: $NA \leq n\sqrt{2\Delta}$. Под максимальным углом ввода здесь понимается угол между осью световода и направлением луча, еще захватываемого этим световодом, т.е. луча, для которого еще выполняется условие полного внутреннего отражения на границе сердцевина/оболочка.

Каждая мода представляет собой суперпозицию двух поляризационных мод *ТМ* и *ТЕ*, вырожденных в изотропном случае (при отсутствии поперечных выделенных направлений). В анизотропном световоде вырождение снимается и каждая поляризационная мода распространяется со своей постоянной. Анизотропия характеризуется *двулучепреломлением* $B = \Delta\beta_{\text{пол}}/k_0$, равным разности ПП двух поляризационных мод, или *длиной их биений* $L_B = \lambda_0/B$, обусловленных набегом фаз между этими модами, кратным 2π . Наличие физических или химических неоднородностей приводит к взаимодействию между поляризационными модами и к обмену энергией между ними, что можно оценивать, сравнивая отношения оптических мощностей рассматриваемых мод на входе и на выходе.

Распределение оптической энергии моды по радиусу имеет почти гауссову форму. Область, ограниченная значением энергии, в e раз меньшей энергии на оси световода, называется *модовым пятном* радиуса r_m . Следует заметить, что размер модового пятна всегда больше диаметра сердцевины. Минимум ($r_m/r_c \approx 1$) достигается при $V = 2,4$, что соответствует переходу от многомодового режима к одномодовому и наоборот. При увеличении V реализуется многомодовый режим с резким ростом r_m/r_c , а при уменьшении V – одномодовый с более медленным ростом этого соотношения. При переходе в одномодовый режим стабильной становится только одна мода, а моды высших порядков перестают удерживаться и «вытекают» в оболочку. Соответствующая *длина волны отсечки* определяется выражением:

$$\lambda_c = 2\pi r_c NA / 2,4 \approx 3r_c n\sqrt{\Delta}.$$

Оптические потери в ОМВС складываются из тех же составляющих, что и в многомодовых световодах [4-6]: рэлеевское рассеяние, ИК и УФ-поглощение, резонансное поглощение ионами тяжелых металлов, кислородными вакансиями, группами ОН^- , а также волноводные потери из-за вытекания энергии в оболочку на изгибах и микроизгибах. Общий вид спектральной кривой оптических потерь не зави-

сит от числа поддерживаемых световодом мод. Для кварцевых световодов минимальные потери соответствуют длине волны 1,55 мкм. Однако в отличие от многомодовых световодов в ОМВС значительная часть оптической энергии идет по оболочке, что не позволяет получать в них такие же малые потери. Тем не менее, наиболее низкие потери в ОМВС составляют 0,17 дБ/км на длине волны 1,55 мкм, в то время как типичные потери для серийных ОМВС на этой длине волны около 0,3 дБ/км. Часто для снижения потерь формируют внутреннюю «оптическую» оболочку из более чистого кварца, чем во внешних слоях. Напомним, что для многомодовых ВС минимальные потери в – 0,11 дБ/км.

Дисперсия в ОМВС, ограничивающая полосу пропускания, возникает из-за спектральной зависимости групповой скорости моды (хроматическая дисперсия) и различия фазовых скоростей двух поляризационных мод (поляризационная дисперсия). Хроматическая дисперсия состоит из двух компонент – волноводной и материальной. Эти компоненты сложным образом зависят от параметров ОМВС, но существенно то, что в некотором спектральном диапазоне они могут иметь разные знаки и компенсировать друг друга по крайней мере в одной точке. Длина волны, на которой это происходит, называется *длиной волны нулевой дисперсии*. В кварцевых ВС эта длина составляет 1,3 мкм. Изменяя профиль ПП, состав или параметры сердцевинки ВС, можно «сдвигать» длину волны нулевой дисперсии, например, приближая ее к длине волны минимальных потерь 1,55 мкм, или «растягивая» эту длину на некоторый спектральный диапазон.

Поляризационная дисперсия на порядок меньше хроматической и становится существенной при реализации очень быстродействующих систем.

Для конкретного применения необходимо оптимизировать ОМВС по тому или иному параметру. Это достигается варьированием состава, профиля ПП, относительной разности ПП.

Рабочая длина волны для кварцевых ОМВС определяется спектральной кривой оптических потерь и длинами волн излучения лазеров. Обычно она составляет примерно 0,8; 1,3 или 1,5 мкм. Длина волны отсечки подбирается такой, чтобы она была меньше рабочей длины волны. В этом случае более надежно обеспечивается одномодовый режим. Как следует из вышеприведенных выражений, заданную длину волны отсечки можно получить при большом γ_c и малой Δ , наоборот, при малом γ_c и большой Δ . В первом случае улучшается эффективность сопряжения с источником излучения и с другими ОМВС, но возрастает чувствительность к внешним воздействиям. Такие ОМВС применяются в волоконно-оптических датчиках, на базе которых строятся системы сбора информации. Во втором случае возрастает стабильность относительно внешних воздействий, но возрастают и потери на сопряжение. Такие ОМВС используются в качестве трактов передачи в ВОСП. Для сдвига длины волны нулевой дисперсии ступенчатый профиль ПП (рис. 1а) заменяют треугольным (рис. 1б), с депрессированной оболочкой (рис. 1в,г), W-типа (рис. 1д) или многослойным (рис. 1е).

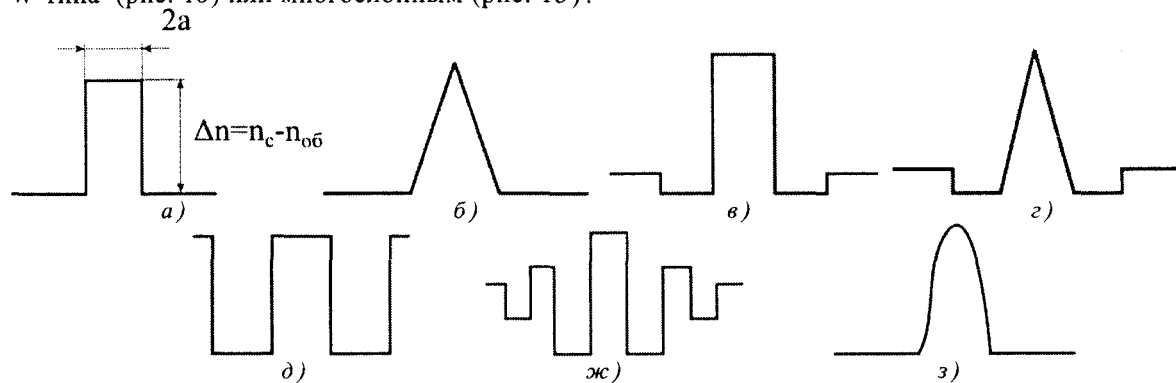


Рис. 1. Типичные профили ПП ОМВС: а – ступенчатый; б – треугольный; в, г – с депрессированной оболочкой; д – W – типа; е – многослойный; ж – градиентный

Ступенчатый профиль ПП в ОМВС формируется за счет введения в кварцевую сердцевину легирующих добавок (как правило, германия). Однако при этом потери возрастают в связи с увеличением рэлеевского рассеяния, что не позволяет сильно увеличивать Δ .

Если указанные профили ПП аксиально-симметричны, то ОМВС изотропны, т. е. нейтральны по отношению к поляризации вводимого в них излучения. Это означает, что любое состояние поляризации введенного в такой световод излучения должно поддерживаться бесконечно долго. В реальных ОМВС из-за флуктуации по длине геометрических размеров сердцевинки, ПП, наличия остаточных механических напряжений и внешних воздействий появляются случайно ориентированные преимущественные направления, которые снимают вырождение по поляризации и вызывают взаимодействие поляри-

зационных мод. В результате неизменным состояние поляризации поддерживается на длине всего лишь нескольких метров. В связи с тем, что выходной сигнал ряда конкретных устройств зависит от состояния поляризации, были разработаны ОМВС с *сохранением состояния поляризации* (поляризационно-стабильные – ПС ОМВС) [1-3]. Это ОМВС с хорошо выраженной оптической анизотропией, т. е. с двумя взаимно ортогональными оптическими осями, обеспечивающими большую разность постоянных распространения поляризационных мод. Чем сильнее собственная анизотропия, тем меньше ее флуктуации, обусловленные анизотропией, индуцированной внешними воздействиями или неоднородностями в самом ОМВС, и, следовательно, тем меньше отклонения состояния поляризации от исходного. Степень сохранения поляризации характеризуется *коэффициентом экстинкции* $K_z = P_{xx}/P_{yy}$, где P_{ij} – оптическая мощность j -й поляризационной моды на выходе при возбуждении i -й поляризационной моды на входе. Она может выражаться в процентах или децибеллах. В последнем случае говорят о *развязке поляризационных мод* $\zeta = 10 \lg K_z$.

Различные типы ПС ОМВС представлены на рис. 2. Оптическая анизотропия создается либо за счет «анизотропии формы» ($a - в$), либо за счет «анизотропии механических напряжений» ($г - з$). В первом случае формируются несимметричные по форме сердцевина и/или оболочка (эллиптическая, D-образная). Во втором случае в оболочку включаются конструктивные элементы, создающие аксиально-несимметричные термоупругие напряжения. Это либо воздушные полости (рис. 2г), либо эллиптическая оболочка из боросиликатного стекла (рис. 2д), значительно отличающегося от температурному коэффициенту расширения от кварца, либо вставки из этого стекла (рис. 2е, ж), либо металлическая жила (рис. 2з). Особенно сильным двулучепреломлением обладают ОМВС типа «панда» и «галстук-бабочка». В них развязка поляризационных мод составляет 45 дБ/км, а потери «паразитной» моды 10 дБ/м при очень малых потерях основной моды.

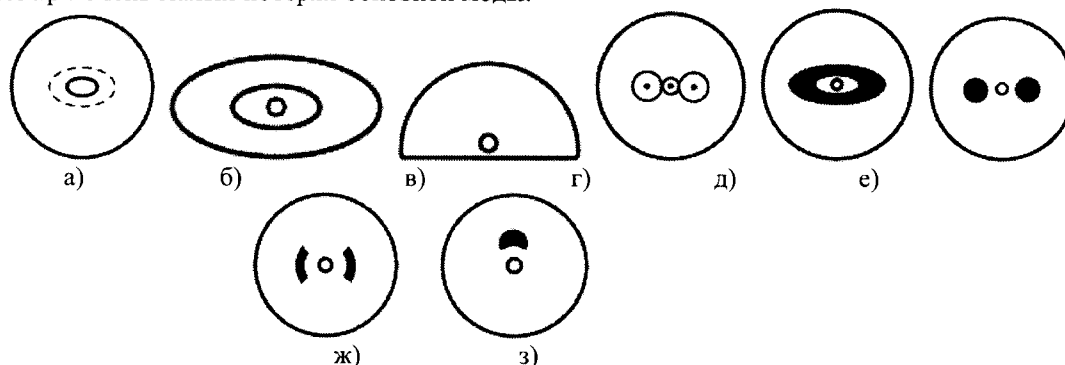


Рис. 2. Сечение ОМВС с сохранением поляризации: а – с эллиптической сердцевиной; б – с эллиптической оболочкой; в – D – типа; г – с воздушными полостями; д – с боросиликатной эллиптической оболочкой; е – с боросиликатными вставками типа «панда»; ж – то же, типа «галстук – бабочка»; з – с металлической жилой. Черным обозначены области боросиликатного стекла (д, е, ж) или металла (з)

В табл. 1 приведены типичные параметры ОМВС на примере ВСв, выпускаемых серийно фирмами *Furukawa Electric* (Япония) и *AT&T* (США) [7, 8].

Таблица 1.

№/п	Характеристики	<i>Furukawa Electric</i>			<i>AT&T</i>	
1	Рабочая длина волны, мкм	0,85	1,3	1,55	1,3	1,55
2	Диаметр сердцевины, мкм	4–7	6–10	7–12	8,3	8,3
3	Диаметр оболочки, мкм	125	125	125	125	125
4	Диаметр защитного покрытия, мкм	250	250	250	245	245
5	Относительная разность ПП сердцевины и оболочки, %	0,3	0,3	0,3	0,37	0,37
6	Отклонение от concentричности, %	3	3	3	0,3	0,3
7	Диаметр модового пятна, мкм	10,0	10,0	10,0	8,7	8,7
8	Длина волны отсечки, мкм	0,65–0,83	1,1–1,28	1,2–1,53	-	1,33
9	Дисперсия, пс/км/нм	-	~ 0	-	3,2	17
10	Потери, дБ/км	0,8	0,5	0,3	0,3–0,7	0,2–0,5

2. ПАССИВНЫЕ УСТРОЙСТВА

2.1. Устройства ввода излучения

При построении различных волоконно-оптических устройств (ВОУ) и систем необходимо обеспечить ввод излучения в ОМВС как от источников (обычно полупроводниковых лазеров, реже – от светоизлучающих диодов), так и от предшествующих отрезков ОМВС. Эффективность ввода при

непосредственном сопряжении сколотого торца с лазером чрезвычайно мала (единицы процентов) [9]. Основная причина – несогласованность объемов фазовых пространств излучателей и ОМВС.

Для увеличения эффективности до 50 – 70% используют оптические элементы, коллимирующие вводимое излучение и/или увеличивающие размер модового пятна [9]. К таким элементам относятся различного рода микролинзы: градиентные, сферические, конусные и их сочетания, закрепленные (или формируемые) либо непосредственно на входном торце ОМВС, либо на корпусе источника (рис. 3). Оптимизация позволяет достичь эффективности ввода 90% [9]. Сапфировые сферические линзы диаметром 300-600 мкм можно заменить на более компактные линзы из арсенида галлия диаметром 20-30 мкм.

Существенным параметром являются обратные потери, обусловленные френелевским отражением излучения назад (обратная засветка) от торцов сопрягаемых ОМВС. Для их уменьшения используют иммерсионную жидкость или скалывают торцы не под прямым углом.

Предлагаемое фирмой *OzOptics* (США) компактное серийное корпусированное устройство ввода [1] имеет эффективность 35% ($d_c=9$ мкм) в диапазоне длин волн 0,670 – 1,55 мкм. В корпус вмонтирована гнездовая часть оптического соединителя типа *NTT-FC*. Торцы сопрягаемого ОМВС размещаются в плоскости изображения системы линз вне оптической оси для уменьшения обратной засветки.

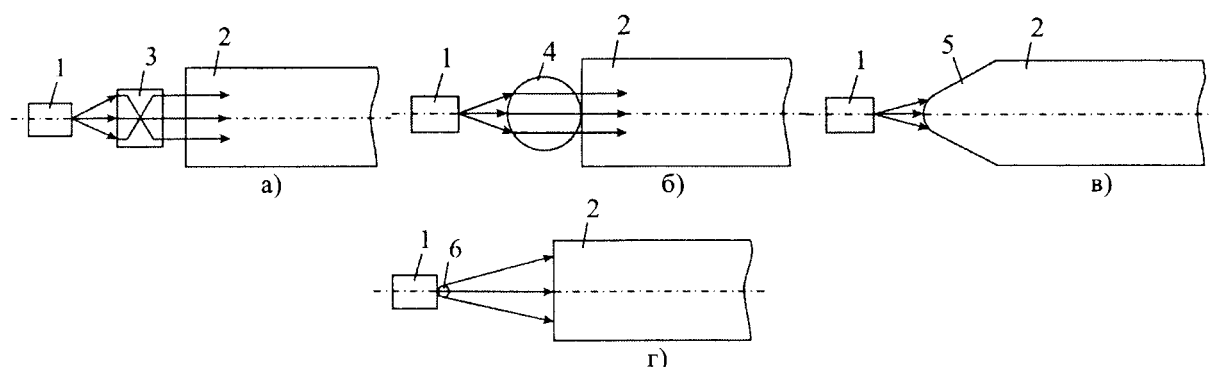


Рис. 3. Элементы ввода излучения в ОМВС: а – градиентная линза; б – стеклянная сферическая линза; в – конусная линза; г – полупроводниковая сферическая линза; 1 – лазер; 2 – ОМВС; 3 – градиентная линза; 4 – сферическая линза из сапфира кварца; 5 – конусная линза; 6 – сферическая линза из арсенида галлия

Проблема соединения двух ОМВС сводится к прецизионному сопряжению сердцевин малых размеров, т. е. к минимизации зазоров между торцами, осевого смещения и углового рассогласования [1], а также к согласованию модовых пятен – диаметров и апертур ОМВС. Для получения потерь на соединении ОМВС менее 0,1 дБ необходимо, чтобы относительное осевое смещение не превышало 0,1 – 0,2, угловое рассогласование было не более 1°, а торцы были сколоты под прямым углом к оси ОМВС с допуском $\pm 0,2^\circ$ и отполированы.

Различают постоянные соединения ОМВС, выполняемые посредством оплавления (сростки), и разъёмные, выполняемые с помощью оптических соединителей. Сростки выполняются обычно посредством склеивания или сварки концов, оплавляемых в электрической дуге или луче лазера. Юстировка осуществляется с помощью поляризационного микроскопа (грубо) и электронной системы контроля за прохождением оптического излучения через место соединения (точно). Типичное значение потерь в сростках составляет ~0,2 дБ.

Разъёмные соединения выполняются с помощью специальных оптических соединителей [1-3,6,7]. Наиболее распространёнными методами сопряжения являются: встык, обычно с заполнением зазора иммерсионной жидкостью (потери ~1 дБ); встык с предварительным формированием конических расширений к торцам и с заполнением зазора (иммерсионной жидкостью (потери ~0,5 дБ); с использованием согласующих оптических элементов – градиентных, сферических или конических линз (потери 0,2 – 0,3 дБ).

Формирование конических расширений к торцам сопрягаемых ОМВС позволяет увеличить размер модового пятна и смягчить требования на величину зазора и осевого смещения. В этом случае появляется возможность реализации вращающихся соединений.

Использование согласующих элементов позволяет увеличить зазор, т. е. отказаться от иммерсионной жидкости и избежать механических повреждений торцов.

Для облегчения юстировки используются конструктивные элементы в качестве направляющих. Это либо кварцевые или сапфировые втулки с осевым каналом, в который вклеивается ОМВС, либо сапфировые или стальные штифты, фиксирующие ОМВС в пружинных держателях. Разброс при повторных соединениях, как правило, не превышает 0,2 дБ.

В соединителях для анизотропных ОМВС предусматриваются приспособления, фиксирующие ориентацию оптических осей ОМВС относительно корпуса соединителя.

Показанная на рис. 4, а конструкция обеспечивает соединение с потерями не более 0,5 дБ, развязку поляризационных мод ~25 дБ, обратные потери 30 дБ при полировке нормально сколотых торцов, ~55 дБ при полировке скошенных торцов. Интервал рабочих температур – 20... +60°C, гарантированное число сочленений / расчленений 250 [10]. Центрирующим элементом являлся стальной шарик, в который с обеих сторон вставляются штекерные части с конусными углублениями и хвостовиками. В центральный канал каждого хвостовика вводится анизотропное волокно и юстируется под микроскопом. Порядок процесса юстировки проиллюстрирован на рис. 4, б: сначала центрируется сердцевина, затем ОМВС поворачивается так, чтобы его оптические оси совместились с осями соединителя. Расстояние между полированными торцами сопрягаемых ВС не должно быть меньше 10 мкм. После юстировки ОМВС закрепляются клеем во втулках. Гнездовые части фиксируются относительно штекерных с помощью выступов и пазов.

Иногда для облегчения юстировки на сопрягаемых концах формируют плоские фаски. Очень удобно сопрягать D-волокна.

Фирма AMP (США) ввела способ сопряжения ОМВС «физический контакт» [15]: сначала сопрягаемые волокна полируются так, чтобы торец имел вид полусферы, затем они приводятся почти в физический контакт (зазор $\frac{\nu}{4}$).

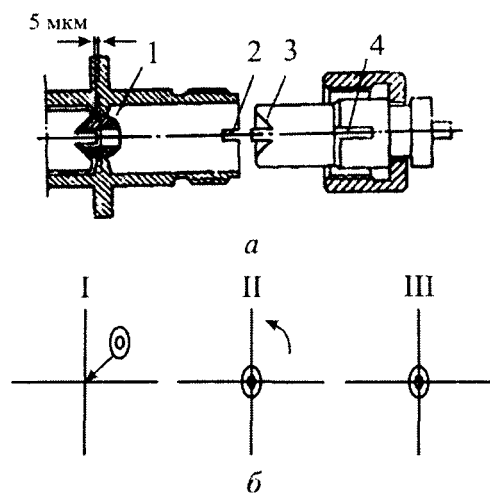


Рис. 4. Узел сопряжения ОМВС в оптическом соединителе (а) и схема юстировки анизотропных ОМВС (б): 1 – центрирующий шарик; 2 – паз; 3 – хвостовик; 4 – выступ; I – позиционирование; II – центрирование; III – ориентирование

Френелевские потери благодаря этому уменьшаются, а обратная засветка снижается с обычных 15 до 40 дБ.

Соединители серии 944 фирмы Amphenol и серии 908/MST фирмы Methode (США) в керамических корпусах имеют потери 0,35 – 0,5 дБ ($d_c/d_{об}$ составляют 9/125 мкм и 8,3/100 мкм соответственно) и стоят 15 долл/шт.

2.2. Разветвители/объединители

Оптический разветвитель/объединитель (Р/О) – это пассивное устройство, обеспечивающее передачу излучения из одного входного ВС в несколько выходных (и наоборот). Если выходных ВС два, то такое устройство называется ответвителем.

Различают направленные (биконические) ответвители, в которых есть довольно большая (до сантиметра) зона взаимодействия – участок, где оба модовых поля перекрываются, и локальные, в которых разделение/объединение потоков энергии происходит, грубо говоря, в точке (торцевые Р/О). Более распространены Р/О первого типа. Они проще в изготовлении, хотя локальные Р/О позволяют достаточно просто управлять соотношении фаз выходных потоков путем изменения угла между ветвями.

Основные требования к оптическому Р/О: малые вносимые потери, сохранение модового состава и часто сохранение состояния поляризации. Практически, удовле-

творительными считаются потери не более 0,5 – 2 дБ, развязка 20 дБ, коэффициент экстинкции ~80%, идентичность каналов в пределах 1 – 2 дБ.

Очевидно, что для получения Р/О необходимо добиться перекрытия входного и выходного (выходных) модовых полей. В направленных ответвителях этого достигают сближением сердцевин сопрягаемых ОМВС в результате либо их механической обработки, либо сплавления. В первом случае ОМВС вклеивают в дугообразную канавку в стеклянном или кварцевом блоке и сошлифовывают оболочку на «торбе» почти до сердцевины. Два таких блока прижимают друг к другу (как правило, с предварительной смазкой маслом во избежание механических повреждений), причем от степени прижатия зависит коэффициент передачи (как правило, он подгоняется до 3 дБ). Потери в лучших образцах составляют 0,03 дБ, в обычных 0,1 дБ [10]. Такие ответвители сложны в изготовлении и температурно нестабильны. Более широкое распространение нашли сплавные ответвители, получаемые сплавлением сопрягаемых волокон. Для этого два ОМВС 1 – 2 раза переплетают между собой, место контакта разогревают (обычно в электрической дуге или лазерном луче) и растягивают до получения требуемого коэффициента передачи [11]. Типичные значения вносимых потерь 1 дБ, обратных потерь 50 дБ.

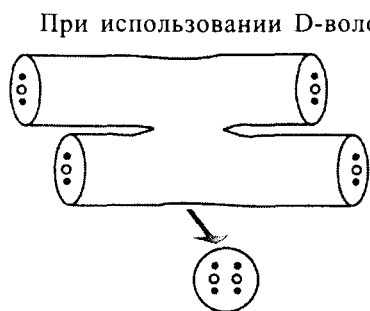


Рис. 5. Сплавной биконический ответвитель на ОМВС типа «панда». Вертикальными стрелками обозначено направление оптических осей ОМВС, горизонтальными – направление распространения излучения

При использовании D-волокон, т. е. ОМВС, имеющих D-образное сечение, когда сердцевина приближена к плоской наружной поверхности на расстояние 1 мкм и меньше, взаимная юстировка и, следовательно, технология изготовления значительно упрощаются [11].

Способом оплавления достаточно просто изготавливаются многоканальные Р/О-типа «звезда». В частности, Р/О 9×9 имел потери ~1,5 дБ и идентичность каналов в пределах 1,5 дБ [10].

В целом ряде практических применений важно иметь ответвители, сохраняющие состояние поляризации. Для этого используются анизотропные ОМВС [12]. В блоках их ориентируют так, чтобы одна из оптических осей ОМВС оказалась в плоскости шлифа. На рис. 5 изображен биконический сплавной ответвитель из ВС типа «панда» [11] (потери около 3 дБ, развязка поляризационных мод более 60 дБ).

В табл. 2 представлены параметры ответвителей с сохранением поляризации.

Таблица 2

Тип ОМВС	Способ изготовления	Развязка поляризационных компонент, дБ	Вносимые потери, дБ
Эллиптическая оболочка	Шлифовка	40	0,5
	Шлифовка	20	1,0
	Шлифовка	20	1,6
	Сварка с предварительным травлением	10 – 20	0,2
«Панда»	Сварка с вытягиванием	41	3,6
	То же	15	3 – 5
D – типа	Сварка	21	0,2

Хотя и редко, но все же используются локальные Р/О (рис. 6). Для их изготовления торцы сопрягаемых ОМВС шлифуют под определенным углом с целью получения заданной конфигурации и склеивают. Локальные ответвители на ОМВС трудно изготавливать из-за малых размеров сердцевин.

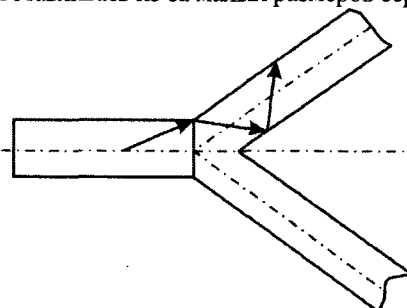


Рис. 6. Конструктивное решение локального Р/О

2.3. Фильтры

Простейший фильтр представляет собой отрезок ОМВС из материала, обладающего полосой поглощения на определенной длине волны. Например, реализован фильтр на сильной линии поглощения 1,39 мкм, обусловленной гидроксильными ионами OH⁻ [9]. OH⁻ ОМВС имеет хорошо выраженные линии поглощения в области длин волн 0,63 – 1,1 мкм. Его полоса флуоресценции приходится на 2 мкм. Коэффициенты поглощения составля-

ют $6,3 \cdot 10^4$ (в диапазоне 0,520 – 0,500 мкм); $6,1 \cdot 10^4$ (0,630 – 0,680 мкм) и 10^3 дБ/км (0,860 – 0,930 мкм) при средних потерях в окнах прозрачности 15 дБ/км.

С помощью 7-метрового отрезка HO^- ОМВС удалось выделить стоксову компоненту на длине волны 616 нм, мощность которой составляет 10^{-7} от мощности накачки, т. е. мощности центральной компоненты на длине волны 633 нм [9]. Это оказалось возможным благодаря тому, что разность коэффициентов усиления на этих длинах волн превышает 10^9 (левый край полосы поглощения).

Для получения волоконного фильтра можно воспользоваться свойствами спектральной избирательности волоконных ответвителей. Действительно эффективный ПП для основной моды, распространяющейся по ОМВС, $n_{\text{эф}} = \beta/k_0$ прямо пропорционален длине волны. Это значит, что чем больше длина волны, тем дальше заходит модовое пятно в оболочку. Если на ОМВС нанести пленку жидкости с более высоким ПП ($n_{\text{ж}} > n_{\text{эф}}$, рис. 7а), то часть оптической энергии будет выводиться из ОМВС, начиная с некоторой граничной длины волны λ_0 . Чем тоньше оболочка, тем меньше λ_0 и больше потери оптической мощности. Передаточная характеристика такого спектрального фильтра нижних частот представлена на рис. 7б [13].

Если поверх пленки жидкости расположить кварцевую пластинку с $n_{\text{кв}} < n_{\text{ж}}$ то пленка образует волновод (рис. 8а), в котором могут возбуждаться моды с длинами волн $\lambda_m = \frac{2d}{m}(n_{\text{ж}}^2 - n_{\text{эф}}^2)^{1/2}$, где m – порядок возбуждаемой моды, d – толщина пленки жидкости. Передаточная характеристика спектрального гребенчатого фильтра показана на рис. 8б [12,13]. Коэффициент режекции составлял ~20 дБ при ширине полосы 13 нм и вносимых потерях 1 – 4 дБ.

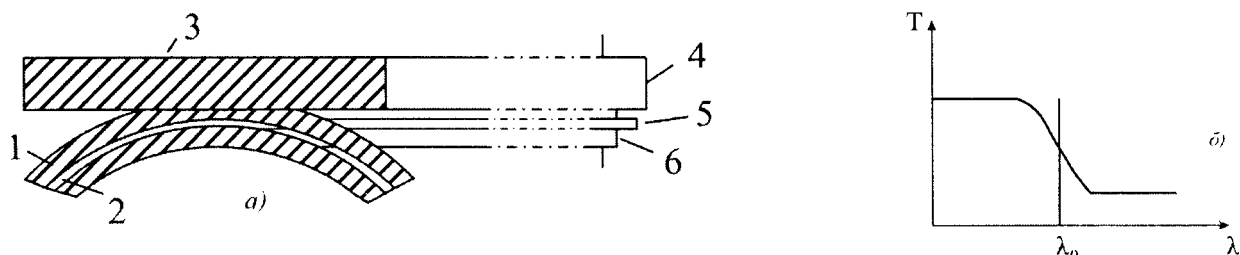


Рис. 7. Структура волоконно-оптического фильтра нижних частот с частично сошлифованной оболочкой, (а) и его передаточная характеристика (б): 1 – оболочка; 2 – сердцевина; 3 – пленка жидкости; 4 – $n_{\text{кв}}$; 5 – $n_{\text{эф}}$; 6 – $n_{\text{об}}$.

Почти такие же результаты (коэффициент режекции 90% на 1,3 мкм) получаются при формировании на шлифе ОМВС дифракционной решетки с нанесением на нее капли жидкости с высоким ПП [13]. Такой фильтр может также использоваться как отражатель, нелинейный модулятор или спектральный переключатель.

Сложение двух таких блоков с ОМВС, обладающими разной дисперсией, позволяет получить полосовой фильтр с полосой пропускания 90 нм на $\lambda=1,2$ мкм [13] и 22,5 нм на $\lambda=1,3$ мкм [33, 34]. При нанесении на шлиф дифракционной решетки полоса была сужена до 0,6 нм на $\lambda=1,52$ мкм.

Спектральной избирательностью обладают также и биконические сплавные ответвители: полоса режекции составляет в них 1,3—1,45 мкм [36].

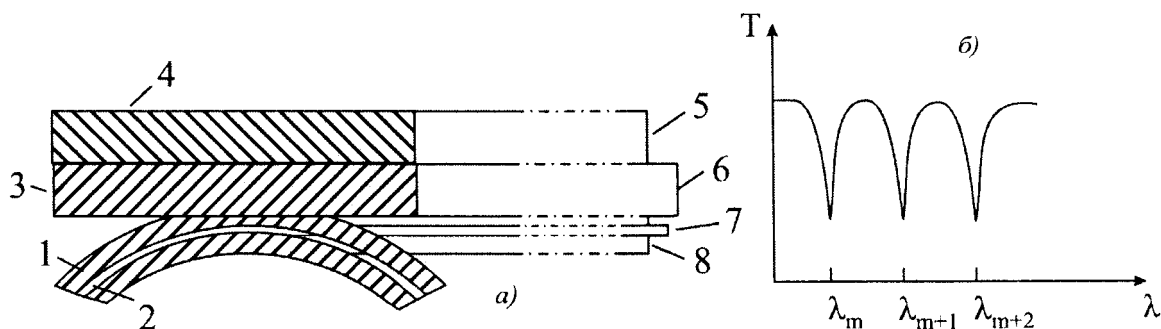


Рис. 8. Структура световодного гребенчатого фильтра на основе одномодового волокна с частично сошлифованной оболочкой (а) и его передаточная характеристика (б): 1 – сердцевина; 2 – оболочка; 3 – пленка жидкости; 4 – кварцевая пластина; 5 – $n_{\text{кв}}$; 6 – $n_{\text{ж}}$; 7 – $n_{\text{эф}}$; 8 – $n_{\text{об}}$.

2.4. Поляризаторы

Волоконные поляризаторы так же, как и все описанные выше волоконные устройства, могут изготавливаться либо на шлифах ОМВС, либо на цельных ОМВС. Первые (рис. 9) чаще всего изготавливают путем сошлифовки небольшого участка (1 – 10 см) оболочки ОМВС практически до сердцевины с нанесением на образовавшуюся плоскую фаску тонкой, как травило, металлической пленки (толщиной 10 – 150 нм). Пленку покрывают сверху лаком, ПП которого превышает ПП кварца.

ТМ-мода распространяющегося по такому ОМВС излучения возбуждает в металлической пленке поверхностные плазменные колебания, что приводит к значительным потерям энергии этой моды. В результате *ТМ*-мода гасится, а *ТЕ*-мода распространяется практически без дополнительных потерь. Зависимость потерь *ТМ*-моды от длины волны, толщины остаточной оболочки и металлической пленки носит резко выраженный резонансный характер и может быть оптимизирована. Коэффициент экстинкции в таких поляризаторах достигает 50 дБ при вносимых потерях 3-4 дБ на длине волны 1,3 мкм и 14 дБ на длине волны 0,633 мкм при вносимых потерях 11 дБ [14-17].

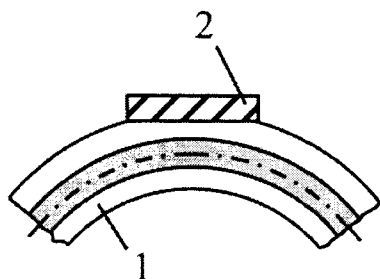


Рис. 9. Структура поляризатора на шлифе: 1 – ОМВС; 2 – металлическая пленка

К недостаткам поляризаторов этого типа следует отнести недостаточно высокий удельный коэффициент экстинкции (на единицу длины ОМВС), что требует изготовления довольно длинного шлифа (до нескольких сантиметров). Это можно поправить, нанося на шлиф под металлическую пленку буферные слои из MgF_2 или LiF ; коэффициент экстинкции был повышен соответственно до 53 и 46 дБ при вносимых потерях менее 0,5 дБ [17].

Резкое возрастание потерь каждой моды наблюдается, когда длина волны превышает длину волны отсечки. Поскольку длина волны отсечки *ТМ*-моды меньше, чем *ТЕ*-моды, можно использовать это явление для реализации поляризатора. Такой поляризатор на отсечке *ТМ*-моды имел коэффициент экстинкции около 50 дБ при потерях для *ТЕ*-моды 2 дБ [18].

Если вместо металлической пленки на шлиф нанести оптически анизотропную пленку (например, жидкого кристалла), то можно получить управляемый поляризатор. Действительно, если ориентировать ее так, что ПП для одной из поляризационных мод (например, *ТМ*) окажется меньше ПП оболочки, а ПП другой моды (*ТЕ*) – больше, то *ТМ*-мода будет выводиться. В таком поляризаторе получен коэффициент экстинкции 45 дБ при вносимых потерях около 1 дБ [18]. Недостатком поляризаторов этого типа является слабая поляризационная стабильность (возможность отклонения направления поляризации от исходного под влиянием внешних воздействий). Этот недостаток устраняется, если использовать анизотропные ОМВС.

Волоконные поляризаторы второго типа представляют собой просто отрезки анизотропных ОМВС, в которых за счет собственной конструкции световода или вследствие придания ему особой формы (чаще всего, закручиванием) обеспечиваются большие потери для одной из поляризационных мод, т. е. ее гашение. Длина ОМВС, на которой достигается коэффициент экстинкции ~20 дБ, называется *длиной гашения*.

Волоконные поляризаторы с длиной гашения до 100 см либо привариваются к магистральному ВС, либо формируются непосредственно на его конце.

Наиболее эффективным оказался поляризатор из ОМВС W-типа с плоской боросиликатной оболочкой. Поскольку *ТМ*-мода здесь сильнее заходит в кварцевую оболочку с большими потерями, чем в сердцевине, она быстро гасится. Эффект усиливается при свертывании ОМВС в кольцо диаметром 3 – 6 см, причем плоскость кольца должна совпадать с направлением колебаний вектора поляризации *ТМ*-моды и соответственно быть перпендикулярной направлению колебаний вектора поляризации *ТЕ*-моды. В поляризаторе, состоящем из двух витков диаметром 3 см, получена развязка поляризационных компонент 30 дБ [19] в достаточно узком спектральном диапазоне.

Аналогичными свойствами обладает ОМВС типа «галстук-бабочка». В 1,5-м отрезке такого ОМВС, намотанного на цилиндр диаметром 35 мм, получена развязка более 42 дБ при вносимых потерях менее 2 дБ ($\lambda = 0,82$ мкм) и менее 0,4 дБ ($\lambda = 1,4$ мкм) [19].

Для упрощения юстировки на оболочке таких ОМВС формируют длинную фаску. Поскольку направление выходной поляризации всегда перпендикулярно плоскости кольца, такую конструкцию можно использовать для поворота направления входной поляризации путем простого наклона витков.

Быстрое гашение *ТМ*-моды достигается в ОМВС с внутренней металлической (обычно, галлиевой) жилой (см. рис. 2з) (30 дБ на длине 10-12 см). Однако такие ОМВС трудно сваривать с обычными из-за присутствия в них металла.

Волоконные поляризаторы с длиной гашения более 100 м называются поляризующими (однополяризационными) ОМВС (см. рис. 2 а – з). В ОМВС с воздушными полостями гасится TE -мода на длине 200 – 250 м коэффициент экстинкции достигает 98% при потерях канализуемой моды 5 дБ/км и неканализуемой 30 дБ/км.

2.5. Преобразователи поляризации

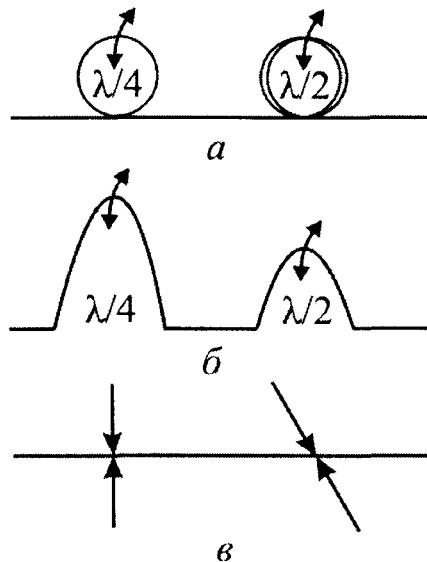


Рис. 10. Волоконно-оптические контроллеры поляризации: на витках ОМВС (а); на незамкнутых петлях (б); на локальных деформациях сжатия (в)

Для преобразования одного состояния поляризации в другое в традиционной оптике используются четверть- и полуволновые пластины, создающие разность хода поляризационных мод соответственно в четверть и половину длины волны. Аналогичные волоконные элементы, называемые контроллерами поляризации (рис. 10), представляют собой в простейшем случае виток ОМВС радиуса R , в котором вследствие изгиба наводится анизотропия формы с двулучепреломлением $B = -0,133 r_c/R$ [11]. Для получения $\Delta l = \lambda/4$ достаточно обычно одного витка, а для получения $\Delta l = \lambda/2$ – двух.

Если плоскость $\lambda/4$ -витка наклонять относительно направления главных оптических осей ОМВС (что эквивалентно наклону фазовой пластинки), то можно получить любой набег фаз в диапазоне от $\pi/2$ до π . Комбинацией таких витков можно добиться любого выходного состояния поляризации. Возможны и другие варианты контроллеров: на незамкнутых петлях (рис. 10б), с поперечным растяжением или сжатием ОМВС под разными углами (рис. 10в).

2.6. Поляризационные расщепители

На базе ответвителей на шлифах ОМВС можно получить поляризационный расщепитель. Действительно, если на один из шлифов нанести металлическую пленку, то возбуж-

даемая в ней TM -модой введенного, скажем, в нижний ОМВС излучения плазменная волна возбудит, в свою очередь, TM -моду в сопрягаемом верхнем ОМВС. В результате на выходе нижнего ОМВС будет только TE -мода, а на выходе верхнего – TM -мода. При толщине алюминиевой пленки 9 нм коэффициент экстинкции превышал 40 дБ для каждой моды при вносимых потерях менее 1 дБ для TM -моды и менее 0,5 дБ для TE -моды [18].

Аналогичный результат получается при замене металлической пленки пленкой анизотропного кристалла, например, жидкого. В этом случае, управляя структурой этого кристалла с помощью электрического тока, можно реализовать поляризационный модулятор.

2.7. Отражатели

Отражателем может служить шлиф ОМВС с нанесенной на него дифракционной решеткой. Однако чаще для этих целей используется кольцевой волоконный резонатор, образованный путем формирования сплавного ответвителя в месте контакта замкнутого на себя ОМВС. Коэффициент отражения такого устройства определяется длиной волны и наведенным двулучепреломлением ОМВС.

Широко используется также вваренное в линию зеркало из TiO_2 . Для получения такого отражателя на полированный торец ОМВС наносят пленку TiO_2 , после чего это волокно сплавляют встык с другим, с непокрытым торцом. Коэффициент отражения полученного зеркала повышается при нагревании, что удобно в ряде случаев [13,19].

2.8. Линии задержки

Линии задержки на ОМВС не имеют аналогов по важнейшим параметрам, особенно на частотах порядка 10^5 Гц и более. Производство полосы пропускания на время задержки достигает 10^6 , а нормированные на время задержки потери 0,04 дБ/мкс. Волоконные линии задержки (ВЛЗ) по конфигурации можно разделить на трансверсальные, рециркулярные и решеточные.

На рис. 11а изображена трансверсальная линия задержки. Излучение лазера вводится в ОМВС, намотанный на цилиндрический барабан. В боковой поверхности барабана проточен паз, в который вложен стержень, слегка выступающий над боковой поверхностью цилиндра и периодически создающий микроизгибы по длине ОМВС. Излучение, вытекающее из ОМВС на каждом изгибе, со-

бирается линзой и попадает на фотоприемник. Таким образом, каждый микроизгиб играет роль отвода линии задержки. Аналогичная идея реализуется путем вклеивания ОМВС в параллельные пропилы в кремниевой подложке, закрепленной на кварцевом блоке, с последующей сошлифовкой части оболочки [2,7].

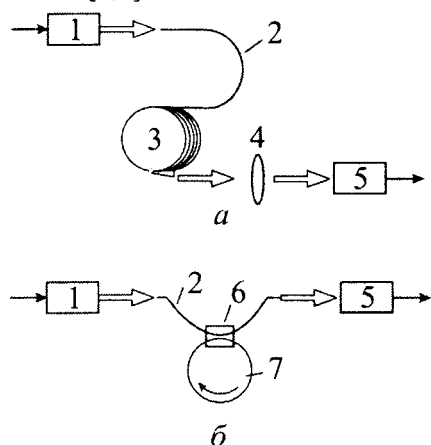


Рис.11. Волоконно-оптические линии задержки: а – транзверсальная; б – рециркулярная; 1 – лазер; 2 – ОМВС; 3 – катушка; 4 – линза; 5 – фотоприемник; 6 – ответвитель; 7 – кольцевой отражатель

Рециркулярная линия задержки представляет собой петлю из ОМВС с частичным отводом оптической энергии через ответвитель (рис. 11б). Лазерный импульс вводится в ОМВС и многократно циркулирует по петле, отдавая некоторую часть мощности при каждом проходе через ответвитель. Такие линии позволяют достичь большого времени задержки при малой длине ВС. Комбинация вышеописанных линий задержки дает решточные (матричные) ВЛЗ. Они состоят из рециркулярных секций, содержащих по два ответвителя, которые соединяются трансверсальными секциями, также содержащими по два ответвителя. Такие матричные ВЛЗ просты по конструкции и удобны для дискретной, в частности, цифровой обработки радиосигнала [17].

Программируемая линия задержки может быть реализована на трех интерферометрах Фабри-Перо, включенных последовательно и обладающих переменным коэффициентом отражения заднего (относительно источника излучения) зеркала [19]. Каждый интерферометр представляет собой 2-мм отрезок ОМВС, сваренный в линию. Зеркала интерферометра образованы пленкой TiO_2 (толщина 120 нм), коэффициент отражения которой изменяется от 3,5 до 15% при на-

гревании импульсом электрического тока, пропускаемого через резистивный элемент, закрепляемый на ОМВС. Режим сварки ОМВС подбирается так, чтобы коэффициент отражения переднего зеркала был близок к 3,5%, а заднего – к такому значению, чтобы при комнатной температуре импульсы, отраженные от обоих зеркал компенсировались (набег фаз кратен $(2m+1)\pi$). При нагревании заднего зеркала условие гашения нарушается и амплитуда отраженного импульса возрастает. При длине соединительных отрезков 100 м получали задержку 1; 2 или 3 мкс в зависимости от того, какой интерферометр нагревался. Полоса пропускания ~25 ГГц, время переключения ~0,3 мс. С помощью такой линии задержки можно получать программируемые двоичные последовательности.

III. АКТИВНЫЕ УСТРОЙСТВА

3.1. Модуляторы и датчики

На ОМВС реализуются, как правило, фазовые и поляризационные модуляторы, служащие основой для волоконно-оптических датчиков. Принцип их действия базируется на изменении фазы или состояния поляризации проходящего по ОМВС излучения под влиянием внешнего воздействия: изгибов, микроизгибов, сжатия, растяжения, закручивания, изменения температуры, акустических, электрических и магнитных полей и т.п.: $\Delta\varphi = \beta\Delta L + \Delta\beta L$, где L – длина зоны воздействия [20].

3.1.1. Фазовые модуляторы

Самый простой фазовый модулятор – пьезомодулятор, представляет собой полый цилиндр из пьезокерамики, на который намотан ОМВС (рис. 12а). Под действием приложенного к пьезокерамическому цилиндру напряжения изменяется длина его окружности и, следовательно, длина ОМВС, что приводит к эффективной фазовой модуляции.

В модуляторе такого типа на ЦТС-пьезокерамике для получения набег фазы 2π на длине волны 0,63 мкм потребуется управляющее напряжение 70 – 100 В. Следует отметить, что на частотах выше частоты механического резонанса цилиндра (примерно 100 – 200 кГц) глубина модуляции значительно падает.

Для расширения полосы частот модуляции до 10^5 – 10^6 Гц применяются более миниатюрные конструкции (рис. 12б). Как правило, на ОМВС наносят пленку из пьезоматериала, например поливинилиденфторида или оксида цинка [20].

Глубина модуляции составляет примерно 0,058 рад/(В·см) на частоте 6 МГц в пьезокерамических модуляторах и 10 рад/(В·см) в диапазоне частот 30 кГц – 2,5 МГц в пленочных модуляторах при толщине пленки 120 мкм. Увеличить частоту модуляции до 450 МГц удастся при использовании пленки ZnO тол-

шиной 5,5 мкм (длина 3 мм) [21]. Нижняя частота модуляции определяется отводом выделяемого тепла, а верхняя – соизмеримостью длины акустической волны с диаметром ОМВС

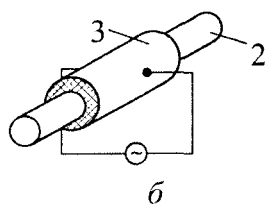
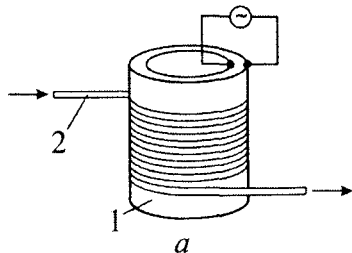


Рис. 12. Конструктивное решение фазового модулятора на основе ОМВС: а – объемный; б – пленочный; 1 – пьезокерамический цилиндр; 2 – ОМВС; 3 – пьезопленка

В волоконно-оптических модуляторах на эффекте Керра под действием управляющего сигнала изменяется ПП одного из элементов, входящего в оптическую систему. Поскольку этот эффект практически безынерционен, быстродействие может достигать величины 0,4 пс.

Существуют технические решения менее скоростных модуляторов (~10³ Гц), например, на основе управления вытекающими из ОМВС (с частично сошлифованной оболочкой) модами и нанесенной на шлиф пленкой жидкого кристалла [11,21].

3.1.2. Поляризационные модуляторы.

Если к ОМВС приложить внешнее воздействие, то возникает наведенная анизотропия (см. табл. 3), характеризующаяся двулучепреломлением $B = (n_x - n_y)$. Как правило, наводится «линейная» анизотропия, т. е. появляются две компоненты с взаимно ортогональной линейной поляризацией. Однако в некоторых случаях, как, например, при закручивании ОМВС вдоль оси или при помещении его в продольное магнитное поле, наводится «круговая» анизотропия, т. е. появляются две поляризованные по кругу компоненты с противоположными направлениями вращения вектора поляризации.

Наиболее эффективны периодические локальные воздействия, особенно, если период совпадает с длиной поляризационных

биений. Этим можно воспользоваться для определения параметров акустической волны, а также для преобразования частоты (см. далее).

В качестве примера поляризационных датчиков/ модуляторов можно привести два практических устройства. Датчик силы тока представляет собой катушку из ОМВС, внутри которой пропускается провод с током. При числе витков 200, диаметре катушки 7 см, силе тока 0,6 А, угол поворота направления линейной поляризации составил 150° на длине волны 0,633 мкм [19]. Оптический изолятор – аналогичная конструкция, дополненная поляризатором. При 140 витках и токе 0,1 А обеспечивается поворот на угол 45° ($\lambda=1,320$ мкм). Поскольку эффект Фарадея невязимен, угол поворота удваивается при двойном (прямом и обратном) проходе. Это значит, что отраженное излучение не попадет обратно в лазер, если между ним и изолятором стоит поляризатор.

Таблица 3

Воздействие	Двулучепреломление
Свободный изгиб радиуса R	$n^3(P_{11} - P_{12})(1 + \mu) \frac{r_{ia}^2}{4R^2}$
То же, с усилием натяжения F	$n^3(P_{11} - P_{12}) \frac{1 + \mu}{1 - \mu} \times (2 - 3\mu) \times \frac{F}{2\pi R r_{ia}^2 E_p}$
То же, с микроизгибом радиуса радиуса ρ	$\frac{n^3}{2R} (P_{11} - P_{12})(1 + \mu) (\rho F / \pi R E_p)^{1/2}$
Сжатие с силой F	$2n^3(P_{11} - P_{12})(1 + \mu) F / \pi r_{ia}^2 A_p$
Закручивание* на угол φ	$0,5m^2(P_{11} - P_{12}) \cdot \varphi = C_\alpha \cdot \varphi$
Поперечное электрическое поле напряженностью H (эффект Фарадея) ⁵	$C_K E^2 L$
Продольное магнитное поле напряженностью H (эффект Фарадея)**	$C_F H L$
Акустическая волна с волновым вектором $k_0=2\pi/\lambda_0$ в вакууме	$k_0 n^3 P_{44} L (e_1 - e_2)$

В таблице 3 приняты следующие обозначения. * P_{ij} – компоненты тензора упругих натяжений; μ – коэффициент Пуассона, E_p – модуль Юнга; $C_\alpha = 0,14 - 0,16$ для кварца; C_K – постоянная Керра ($6 \cdot 10^{-16}$ м/В² для кварца); C_F – постоянная Верде ($9,4 \cdot 10^{-6}$ рад/Гс для кварца); e_i – механические напряжения по ортогональным осям. **Круговое двулучепреломление, поворот направления поляризации

Постоянная Верде для кварца мала, поэтому для получения достаточно большого эффекта необходимы либо сильные поля, либо длинные отрезки ОМВС. Большой эффективностью обладают легированные ОМВС.

3.2. Переключатели

Наиболее высокое быстродействие реализуется в переключателях с непосредственным отклонением пучка в самом ОМВС. Один из таких переключателей представляет собой вариант уже известной конструкции: два шлифа на ОМВС, заделанных в блоки, между которыми зажимается третий ОМВС [11]. Путем изменения толщины или ПП промежуточного ОМВС можно влиять на коэффициент передачи мощности, добиваясь вывода всего излучения через один из крайних ОМВС. При длине взаимодействия 400 – 500 мкм и зазоре между шлифами 10 – 20 мкм эффективное переключение наблюдается на длинах волн 1,24; 1,37 и 1,53 мкм.

В акустооптическом волоконном переключателе пучок отклоняется на дифракционной решетке, образуемой в результате пьезоэффекта в ОМВС, непосредственно на поверхности которого сформирована система встречно-штыревых преобразователей [22]. Эффективность переключения составляет 24 дБ на ватт оптической мощности при ширине полосы 920 МГц на частоте 3 ГГц.

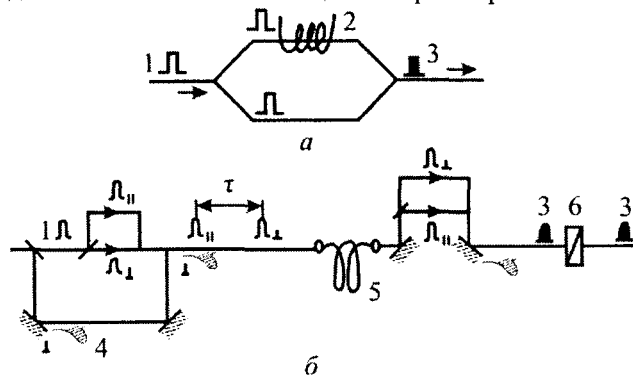


Рис. 13. Волоконно-оптические интерферометрические переключатели: а – двухплечевой линейный; б – одноплечевой нелинейный; 1 – зондирующий импульс; 2 – модулятор; 3 – интерференционный импульс; 4 – импульс накачки; 5 – ОМВС; 6 – поляризатор. Знаки $\perp$ и $\parallel$ означают направление линейной поляризации

В интерферометрическом переключателе [19] зондирующий импульс разводится в два плеча (рис. 13а). Если теперь в одно из плеч внести набег фазы, то при сложении импульсов интенсивность результирующего импульса будет определяться разностью фаз между ними, достигая максимума при $\Delta\varphi = 2m\pi$, где m – целое число, и минимума при $(2m+1)\pi$. Воздействовать на фазу можно, поставив в одно из плеч модулятор, который и задает общее быстродействие.

Интерферометрические переключатели чувствительны к тепловым и акустическим флуктуациям. Это можно в значительной степени избежать, используя одноплечевой нелинейный интерферометр. В таком интерферометре обычно пространственное разделение зондирующего импульса (по двум плечам) заменяется временным разделением в одном плече с внесением управляемого сдвига фаз во второй импульс при наложении на него мощного импульса накачки в результате фоторефракционного не-

линейного эффекта: $n = n_0 + 2/3 n_n I_n$, где n_0 – линейный ПП, n_n – нелинейный ПП, I_n – интенсивность импульса накачки.

Упрощенная схема нелинейного интерферометрического переключателя представлена на рис. 13б. Зондирующий импульс в обычном двухплечевом интерферометре с поляризационным расщепителем разделяется на два с задержкой между ними τ . На второй зондирующий импульс накладывается мощный (0,5 – 1,5 Вт) импульс накачки, способный изменять ПП ОМВС. На выходе второго такого же интерферометра получается интерференционный импульс, амплитуда которого зависит от интенсивности импульса накачки, и с задержкой τ – сам импульс накачки. Во избежание сильной засветки фотоприемника импульсом накачки, который частично пройдет через выходной поляризатор, его вход отключается с помощью электронного затвора. Длина ОМВС такова, чтобы набег фаз вследствие оптической нелинейности получался как можно большим, но при этом уширение импульсов вследствие дисперсии все еще оставалось пренебрежимо малым. При длине ОМВС 400 м было получено переключение импульсов длительностью 8 пс на длине волны 0,85 мкм. Уменьшение длины до 4 м позволило уменьшить длительность импульса до 0,8 пс, но за счет увеличения мощности импульса накачки до 200 Вт.

3.3. Преобразователи частоты

Для преобразования частоты используется связь между ортогональными поляризационными модами, возникающая под действием бегущей вдоль анизотропного ОМВС акустической волны [22]. Длина этой волны должна быть близкой к длине биений поляризационных мод L_B . Схематически такой преобразователь изображен на рис. 14. Входной поляризатор обеспечивает прохождение только одной поляризационной моды. ОМВС жестко закрепляется на подложке, в которой с помощью пьезоэлемента возбуждается акустическая волна. Согласование длины волны с длиной

биений облегчается путем изменения угла ввода акустической волны или путем формирования «гофра» на подложке с периодом, меньшим периода биений.

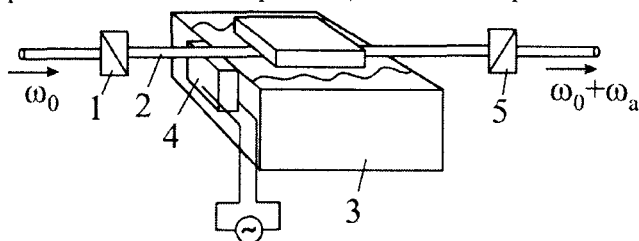


Рис. 14. Структура преобразователя частоты на основе ОМВС: 1 – поляризатор; 2 – ОМВС; 3 – подложка; 4 – пьезоэлемент; 5 – анализатор

Выходной анализатор пропускает поляризационную моду, ортогональную входной. При длине взаимодействия 32 мм и длине биений 1,7 мм была достигнута эффективность преобразования 4% на Ватт мощности управляющего сигнала [22]. Эффективность преобразования в таком устройстве ограничивается сверху интенсивностью теплоотвода. Подавление паразитной компоненты составляет 25 – 35 дБ. На частоте 245 МГц получена эффективность преобразования 7%/Вт. При использовании D-волокна получено преобразование оптической

частоты с 570 до 630 нм при изменении акустической частоты с 2,85 до 2,55 МГц.

Известен еще один способ преобразования частоты – с помощью активных ОМВС, путем подбора частот накачки и флуоресценции. Так, при накачке Ег-ОМВС излучением с $\lambda_n = 1,064$ мкм мощностью ~5 Вт получена флуоресценция на $\lambda_\phi = 0,55$ мкм. Однако, эффективность преобразования составила всего 10^{-5} .

Известно решение задачи, когда возбуждались комбинационные частоты в ОМВС в результате комбинационного или бриллюэновского рассеяния и фильтрация их. Так, при введении в 20-м отрезке кварцевого ОМВС с приваренным к нему ВО-фильтром (отрезок ОН-ОМВС длиной 7 м) излучения с $\lambda_n = 0,633$ мкм была выделена вторая гармоника на длине волны 0,616 мкм мощностью около 0,1 нВт.

3.4. Оптические усилители

Только наличие оптически активных сред позволяет реализовать усиление оптических сигналов. Такая среда способна за счет поглощения внешней энергии (обычно коротковолнового излучения накачки λ_n) флуоресцировать, т. е. испускать более длинноволновое излучение ($\lambda_c \gg \lambda_n$). Интенсивность флуоресценции значительно возрастает, если ее стимулировать слабым внешним излучением на той же длине волны λ_c . Таким образом, для эффективного усиления необходимо подобрать активную среду, полоса поглощения которой соответствовала бы линии излучения накачки, а полоса флуоресценции – линии излучения усиливаемого сигнала.

На ОМВС реализуется три типа усилителей. В усилителе первого типа усиление мощности введенного в ОМВС излучения осуществляется за счет возбуждения стимулированной флуоресценции в активном веществе, нанесенном на ОМВС. Обычно это капля красителя, используемого в лазерах. Для создания инверсной населенности уровней в краситель вводится излучение накачки. Как правило, такой усилитель представляет собой направленный ответвитель (рис. 15), в один из входных

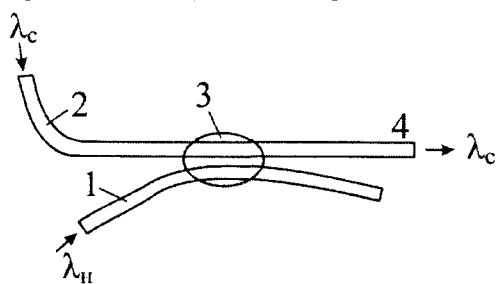


Рис. 15. Оптический усилитель на красителе: 1 – входной порт для излучения накачки; 2 – входной порт для излучения сигнала; 3 – капля красителя; 4 – выходной порт для излучения сигнала

портов которого вводится слабое излучение сигнала (λ_c), во второй достаточно мощное излучение накачки (λ_n), а из выходного порта выводится усиленное излучение сигнала (λ_c). Взаимодействие излучений сигнала и накачки осуществляется на перекрывающихся «хвостах» модовых полей. В одном из таких усилителей получено 25-кратное увеличение сигнала на $\lambda_c = 0,63$ мкм при накачке от аргонного лазера ($\lambda_n = 0,488$ мкм) мощностью 50 мВт [23].

В ВО-усилителях второго типа активным веществом является отрезок ОМВС, легированного редкоземельными металлами (Ег, Nd, Ho, Yb, Pr) или переходными металлами (Cr).

Электронный спектр ионов этих металлов содержит основной (стабильный) уровень E_1 (рис. 16) и один или несколько нестабильных уровней E_i с временем жизни

возбуждения T_i . На рис. 16а представлена схема энергетических состояний для трехуровневой электронной системы (Ег³⁺), а на рис. 16б – четырехуровневой (Nd³⁺). При введении в Ег-ОМВС излучения с длиной волны $\lambda_n = 0,98$ мкм электроны возбуждаются и переходят на более высокий метастабильный уровень E_3 с временем жизни $T_1 \sim 10$ мкс. По истечении этого времени происходит безызлучательный переход на нижний метастабильный уровень E_2 , время жизни на котором $T_2 = 14$ мс. По истечении T_2 происходит переход $E_2 \rightarrow E_1$ с излучением фотона ($\lambda_\phi = 1,536$

мкм). При более коротковолновом излучении накачки возбуждаются более высокие метастабильные уровни, но поскольку время жизни возбуждения на них чрезвычайно мало, почти мгновенно происходят безизлучательные переходы на верхний метастабильный уровень E_3 .

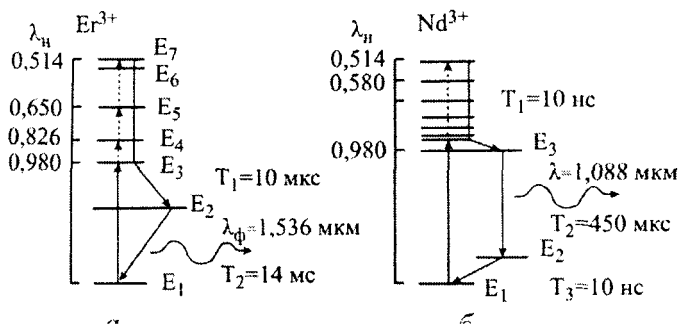


Рис. 16. Электронные спектры ионов: а – Er^{3+} (трехуровневый); Nd^{3+} (четырёхуровневый)

плексное легирование Yb и Er. При этом происходят многофотонные переходы: сначала возбуждаются ионы Yb^{3+} с излучательными переходами на длине волны 0,975 мкм, излученные при этом фотоны возбуждают ионы Er^{3+} ($\lambda_{\text{ф}} = 1,535$ мкм). Хотя эффективность преобразования $\lambda_{Yb} \rightarrow \lambda_{Er}$ обычно 50%, оптимизацией уровня легирования можно приблизиться к 100%. Большая длина ОМВС позволяет уменьшить мощность накачки: в 5-м отрезке ОМВС, легированного неодимом, наблюдалось усиление на $\lambda_c = 1,088$ мкм в полосе 80 нм при мощности накачки менее 100 мВт (аргоновый лазер $\lambda_n = 0,514$ мкм). С помощью Er-ОМВС получили усиление на $\lambda_c = 1,54$ мкм в полосе 25 нм [23].

В ВО-усилителях третьего типа используются нелинейные оптические эффекты: вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР), рассеяние Бриллюэна-Мандельштама (ВРМБ) и параметрическое усиление. Так, ВКР-усилитель работал с накачкой на 1,55 мкм мощностью 100 мВт [72], бриллюэновский усилитель работал с СВЧ-накачкой ($f_n = 20$ ГГц, $\Delta f \sim 20$ МГц) [73]. Продемонстрировано также параметрические ВО усилители, однако их практическое использование ограничено из-за необходимости точного выполнения условия фазового синхронизма, что ограничивает полезную длину ОМВС [23].

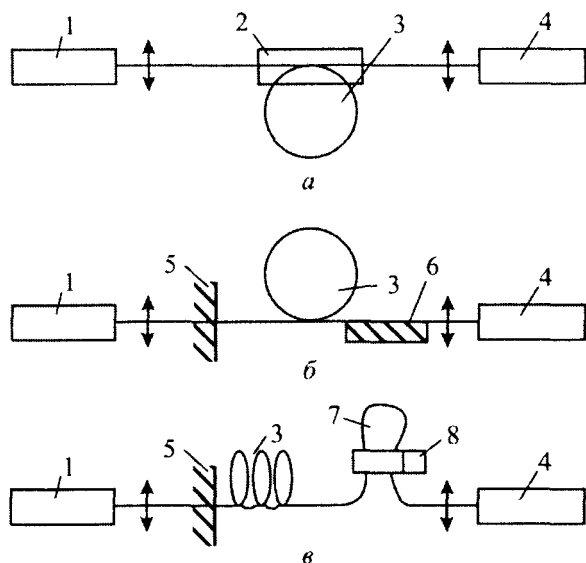


Рис. 17. Волоконно-оптические лазеры: а – с кольцевым резонатором; б – то же, с дифракционной решеткой в качестве одного из зеркал; в – то же, с переменным коэффициентом отражения второго зеркала; 1 – лазер; 2 – направленный ответвитель; 3 – ОМВС; 4 – фотоприемник; 5 – зеркало; 6 – дифракционная решетка; 7 – петлевой отражатель; 8 – перестраиваемый направленный ответвитель

Если коэффициент отражения одного из зеркал сделать переменным, то можно управлять мощностью выходного излучения. Так, при использовании кольцевого ВО-отражателя, с управляемым благодаря термооптическому эффекту направленным ответвителем, мощность изменялась от 10 до 380 мкВт на длине волны 1,064 мкм [2]. Изменяя добротность внешнего резонатора, образованного одним торцом ОМВС и отстоящим от него зеркалом, можно получить импульсный режим излучения с

В четырехуровневой электронной системе происходят аналогичные процессы, но здесь один излучательный переход $E_3 \rightarrow E_2$ ($\lambda_{\text{ф}} = 1,088$ мкм) и два безизлучательных $E_4 \rightarrow E_3$ и $E_2 \rightarrow E_1$.

Таким образом, эффективная накачка усилителя может осуществляться на длине волны 0,98 мкм, а усиление возможно вблизи $\lambda_c = 1,55$ мкм. Соответствующие длины волн для Nd-усилителя: 0,80 и 1,060 мкм.

Чтобы иметь возможность использовать в качестве источника излучения накачки полупроводниковый GaAs-лазер ($\lambda_c = 0,8$ мкм), было предложено ком-

3.5. Лазеры

Если волоконный усилитель дополнить резонатором, то получится волоконный лазер. Простейший случай – кольцевой резонатор из того же ОМВС, рис. 17. Излучение накачки вводится в такой резонатор через направленный ответвитель. Генерация лазерного излучения мощностью 2-3 мВт получена в диапазонах 0,900 – 0,945 и 1,070 – 1,134 мкм при накачке излучением лазера на красителях с $\lambda_n = 0,590$ мкм мощностью 35-53 мВт [24]. Для сужения линии излучения в качестве одного из зеркал может использоваться дифракционная решетка, которая формируется на входном конце ОМВС. Именно таким способом удалось получить на Er-ОМВС $\Delta\lambda = 40$ пм при $\lambda_c = 1,55$ мкм [11].

большой пиковой мощностью. Для этого внутрь резонатора вводится электро- или акустооптический модулятор или механический прерыватель.

РЕЗЮМЕ

Проведено огляд пристроїв, що, на думку авторів, можуть знайти застосування в техніці фізичного експерименту при проведенні прецизійних вимірів.

Останнім часом з'являється усе більше повідомлень про нові волоконні елементи і пристрої, використовуваних у системах обробки і збору інформації, до яких можна віднести пристрої передачі зображень по ОМВС, бістабільні елементи, тимчасові і спектральні мульті / демультіплексори, оптичні транзистори, що в недалекому майбутньому допоможе реалізації цілком оптичних систем.

SUMMARY

The review of selected optoelectronic devices was conducted. For authors' opinion, these devices could be found useful for the high-precision physical experiment techniques.

Last time, the great amount of messages about new fiber elements and devices for the information storing and processing systems were appearing in the literature. These elements and devices include images transmission devices, bistable elements, time and wavelength multi/demultiplexors, optical transistors and will help to realization of all-optical systems in the nearest future.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скляр О.К. Волоконно-оптические сети и системы связи. – Москва. – СОЛОН-Пресс. – 2004.
2. Рекламный проспект НПО ИРЭ-Полус (Москва). – 2003.
3. Рекламный проспект компании NEC (Япония). – 2003.
4. Белик Т.В., Плотноченко В.Г., Данилов В.В., Данилова Г.В. Монокристаллические световоды ИК диапазона на основе галогенидов тяжелых металлов. Тезисы докладов VI-й международной научно-технической конференции «ВОЛСПИ-95». Запорожье. – 1995. – С. 27-28.
5. Белик Т.В., Плотноченко В.Г., Данилов В.В., Данилова Г.В. Методы и аппаратные средства контроля спектров полных потерь в средах и волоконных световодах на их основе в ближнем и среднем ИК диапазонах. Тезисы докладов VI-й международной научно-технической конференции «ВОЛСПИ-95». Запорожье. – 1995. – С. 53-55.
6. Данилов В.В., Москаленко С.Ю. Поликристаллические волоконные световоды инфракрасного диапазона. Труды международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии». – Одесса. – 2000. – С.92-93.
7. Проспект фирмы Furukawa (Япония). – 2000.
8. Проспект фирмы AT&T (США). – 2002.
9. Мидвинтер Д.Э. Волоконные световоды для передачи информации. Пер. с англ. под ред. Е.М. Дианова. – Москва. – Радио и связь. – 1983.
10. Отчет ИК-15 МСЭ-Т, октябрь 2001 г. Рабочая группа 4/15. Технология оптических телекоммуникационных систем TD.80 (Plen.).
11. Каталог компании ТелекомТранспорт 2003-2004 (Москва). – 2004.
12. Скляр О.К., Заркевич Е.А., Устинов С.А. Волоконно-оптические технологии как основа развития широкополосных сетей доступа. //Технологии и средства связи. – №3, – 2003. С. 8 – 16.
13. Проспект компании Acerna (Австрия). – 2002.
14. Рудов Ю.К., Зингаренко Ю.А., Орбинский С.П. и др. Применение оптических циркуляторов в волоконно-оптических системах передачи. // Электросвязь. – №6. – 1999. – С. 18-23.
15. Рекламный проспект компании FOTONETIKS (Москва). – 2000/
16. Каталог оптоэлектронных компонентов компании NEL (Япония). – 2000.
17. Чехлова Т.К., Тимакин А.Г., Лапутин И.В. Крупномасштабные мультиплексоры / демультимплексоры на основе волновых матриц. // Электросвязь. – №5. – 2000. С. 11-17.
18. Скляр О.К. Методы измерения системных параметров ВОЛС с повышенной пропускной способностью. //Метрология и измерительная техника в связи. – №4. – 2002. – С. 24-29.
19. Окуси Т., Окамото К., Оцу М. и др. Волоконно-оптические датчики. Пер с япон. – Ленинград. – Энергоатомиздат. – 1990.
20. Кухта А.В., Сверчиков Е.И., Телегин Г.И. Волоконно-оптические модуляторы. // Приборы и техника эксперимента. – №4. – 1984. – С. 165 – 168.
21. Рекламный проспект фирмы CORNING (США). – 2001.
22. Данилов В.В., Роганов Л.М., Чуркин А.В. Акустооптические элементы межблочной волоконно-оптической связи для высокопроизводительных вычислительных средств. Тезисы докладов VI-й международной научно-технической конференции «ВОЛСПИ-95». Запорожье. – 1995. – С. 32-35.
23. Материалы семинара-презентации компании Lucent Technologies (США). – Москва. – 2003.
24. Каталог фирмы LASERTRON (США). – 2004.

Надійшла до редакції 13.10.2005 р.

УДК 621.372.8

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ СВЯЗИ

В.В. Данилов, А.Н. Крыщенко, А.Ю. Липинский, А.Н. Рудякова

Введение

Одной из основных задач проектирования ВОЛС является оптимизация ее технических характеристик, в частности: скорости передачи информации B , дальности передачи L , средней вероятности ошибки E . Оптимизация возможна путем построения физической модели, с помощью которой производится анализ чувствительности этих характеристик к варьированию параметров оптического передатчика (ОП), волоконного световода (ВСв) и фотопреобразователя (ФПр). Для решения задачи автоматизированного проектирования ВОЛС требуется также её математическая модель, к которой предъявляется требование существования аналитической функциональной зависимости, связывающей между собой характеристики ВОЛС и параметры ОП, ВСв и ФПр, и учитывающей все основные факторы, влияющие на характеристики ВОЛС: шумы ФПр (квантовый, тепловой, темнового тока), лавинное умножение, межсимвольную интерференцию (МСИ) и режим модуляции излучателя.

Целью настоящей работы является построение физической и математической моделей ВОЛС, ориентированных на задачу проектирования волоконно-оптической линии связи.

Физическая и математическая модели ВОЛС

Обобщенная структурная схема ВОЛС может быть представлена в виде, показанном на рис. 1.



Рис. 1. Обобщенная структура аппаратных средств ВОЛС

Волоконно-оптическая линия связи включает в себя модулятор 1, излучатель 2, волоконно-оптическую линию передачи (в простейшем случае – волоконный световод) 3, фотопреобразователь 4, широкополосный усилитель 5, устройство выборки 6, решающее устройство 7.

В цифровых ВОЛС на каждом сигнальном интервале 2 генерирует оптический импульс, мгновенное значение мощности излучения которого

$$P(t) = P_0 \varphi(t), \quad (1)$$

где P_0 – пиковое значение мощности; $\varphi(t)$ – функция, определяющая, форму импульса.

Для излучателей, работающих в режиме ограничения средней мощности (например, полупроводниковые лазеры), выражение (1) можно представить как:

$$P(t) = (E_0 / \tau_0) \varphi(t), \quad (2)$$

где $E_0 = \int_{-\infty}^{\infty} P(t) dt = P_0 \tau_0$, τ_0 – эффективная длительность импульса. Вводя P_e – значение мощности излучения в непрерывном режиме, перепишем выражение (2) в форме:

$$P(t) = P_e (\tau / \tau_0) \varphi(t), \quad (3)$$

где $\tau = \tau_0$ и $\tau = qT$ для излучателей с ограничением соответственно пиковой и средней мощностей, q – скважность последовательности импульсов.

Трапецеидальные импульсы реальных излучателей, в соответствии с работой [1], предлагается аппроксимировать гауссовской кривой:

$$\varphi(t) = \exp(-\pi t^2 / \tau_0^2). \quad (4)$$

Мощность сигнала на выходе ВСв ($P_{\text{а\text{в}д}}$) связана с мощностью на входе ($P_{\text{а\text{д}д}}$) соотношением $P_{\text{а\text{в}д}} = 10^{-\alpha_n / 10} P_{\text{а\text{д}д}}$, где α_n (дБ) – полные потери мощности, включающие потери при вводе – выводе излучения (α_s), потери в соединениях ВСв (α_c) и затухание сигнала в самом ВСв – αL , (α – погонные потери, L – длина линии передачи). Полные потери составляют величину: $\alpha_n = \alpha_s + \alpha_c + \alpha L$.

Кроме ослабления мощности в ВСв происходит уширение оптических импульсов вследствие дисперсии [2]. Для гауссовской формы импульса (4) среднеквадратическое временное уширение определяется выражением [2]: $\tau_0' = \sqrt{\tau_{ii}^2 + \tau_{ai}^2}$, где τ_{ii} и τ_{ai} – среднеквадратические уширения, обусловленные соот-

ветственно межмодовым и внутримодовым механизмами дисперсии. Методика определения τ_{ii} и τ_{di} через оптико-геометрические параметры ВСв приведена в [3].

Волоконный световод, при передаче излучения можно рассматривать как линейную систему с импульсной переходной функцией $h_d(t)$, которая может быть аппроксимирована кривой вида:

$$h_d(t) = (1/\tau_d) \exp(-\frac{\pi t^2}{\tau_d}).$$

Если форма выходного импульса описывается соотношениями (3) и (4), то в результате операции свертки $P(t)$ и $h_d(t)$ получим выражение вида:

$$P_{\dot{a}i\dot{o}}(t) = P_e 10^{-\alpha_n/10} \frac{\tau}{\sqrt{\tau_0^2 + \tau_d^2}} \exp(-\frac{\pi t^2}{\tau_0^2 + \tau_d^2}), \quad (5)$$

где $\tau_d = \sqrt{2\pi}\tau'_d$.

Элементы структуры аппаратных средств 6, 7 (см. рис. 1) измеряют значение выходного тока фотопреобразователя в моменты времени $t = kT$, фиксируя при этом наличие импульса в данном сигнальном интервале. Для гауссовской статистики фототока, его распределение в моменты $t = kT$ при передаче импульса соответствует выражению $P_1(i) = [1/(\sqrt{2\pi}\sigma_1)]e^{-(i-i_1)^2/(2\sigma_1^2)}$. Когда фототока нет, его математическое описание соответствует $P_0(i) = [1/(\sqrt{2\pi}\sigma_0)]e^{-(i-i_0)^2/(2\sigma_0^2)}$, где i_1 и i_0 – средние значения токов, σ_0 и σ_1 – дисперсии фототока для $P_0(i)$ и $P_1(i)$. Средняя вероятность трансформации двоичного символа в фотопреобразователе приведенной структуры аппаратных средств при коде NRZ и условии $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma$,

определяется в форме [4]: $E = (1/2) \operatorname{erfc}[(i_1 - i_0)/(2\sqrt{2}\sigma)]$, где $\operatorname{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty e^{-t^2} dt$. Связь среднего

значения тока фотопреобразователя (ФП) с мощностью оптического сигнала $P(t)$ определяется в соответствии с выражением $i(t) = e\eta MP(t)/(h\nu)$, где e – заряд электрона; η – квантовая эффективность ФП; $h\nu$ – энергия фотона; M – коэффициент лавинного умножения ФП.

Основными источниками дисперсии фототока $\sigma^2(t)$ являются: квантовый шум оптического сигнала, дробовой шум темпового тока ФП и тепловой шум входных цепей широкополосного усилителя. При условии статистической независимости этих источников $\sigma^2(t) = \sigma_{\dot{e}a}^2(t) + \sigma_{\dot{o}o}^2 + \sigma_{\dot{o}n}^2$. Дисперсия квантового шума равна [5]: $\sigma_{\dot{e}a}^2(t) = e^2 \eta M^{2+x} P(t) \Delta f / (h\nu)$, где Δf – параметр широкополосности ФП; $0 \leq x \leq 1$ – коэффициент дополнительного шума лавины. Импульсная переходная характеристика для широкополосных импульсных ФП может быть аппроксимирована функцией Гаусса в форме: $h_o(t)(1/\tau_o)e^{-\pi t^2/\tau_o^2}$. В этом случае из (5), (7) и (9) следует:

$$\begin{aligned} \bar{i}(t) &= \frac{e\eta}{h\nu} M P_e 10^{-\frac{\alpha_i}{10}} \frac{\tau}{\sqrt{\tau_0^2 + \tau_d^2 + 0,5\tau_o^2}} e^{-\frac{\pi t^2}{\tau_0^2 + \tau_d^2 + 0,5\tau_o^2}}, \\ \sigma_{\dot{e}a}^2(\dot{a}) &= \frac{\dot{a}^2 \eta}{h\nu} M^{2+x} 10^{-\frac{\alpha_n}{10}} \frac{\tau}{\sqrt{2\tau_o} \sqrt{\tau_0^2 + \tau_d^2 + 0,5\tau_o^2}} \dot{a}^{-\frac{\pi t^2}{\tau_0^2 + \tau_d^2 + 0,5\tau_o^2}}. \end{aligned}$$

Соотношением для дисперсии темпового тока через его среднее значение определим в виде [5]:

$$\sigma_{\dot{o}o}^2 = e M^{2+x} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\dot{o}o} h_o^2(t - \tau) dt = e M^{2+x} I_{\dot{o}o} (1/\sqrt{2\tau_o}). \quad (10)$$

В пределах полосы пропускания усилителя тепловой его шум обычно характеризуют равномерной спектральной плотностью N_y [A²/Гц]. В этом случае дисперсия

$$\sigma_{\dot{o}}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} N_y h_y^2(t - \tau) dt = \frac{1}{\sqrt{2\tau_y}} N_y. \quad (11)$$

В выражении (6) величина $\bar{i}_0$ позволяет учесть влияние межсимвольной интерференции, вызванной перераспределением части энергии импульса в соседние сигнальные интервалы. Например, последовательность двоичных символов 11011 (NRZ) наиболее неблагоприятна с точки зрения МСИ. Для такой последовательности среднее значение тока i_0 определим в форме [2]:

$$\bar{i}_0 = \frac{e\eta}{h\nu} MP_e 10^{-\alpha_n/10} \frac{\tau}{\sqrt{\tau_0^2 + \tau_a^2 + 0,5\tau_o^2}} 2 \sum_{k=1}^2 e^{-\frac{\pi(t-k\tau)^2}{\tau_0^2 + \tau_a^2 + 0,5\tau_o^2}}. \quad (12)$$

Подставляя в (6) выражения (8), (10) – (12), получаем $E = 0,5 \operatorname{erfc}(D)$, $t = 0$, где

$$D = \frac{e\eta}{h\nu} MP_e 10^{-\alpha_n/10} \frac{\tau}{\sqrt{\tau_0^2 + \tau_a^2 + 0,5\tau_o^2}} \left(1 - 2 \sum_{k=1}^2 e^{-\frac{\pi(t-k\tau)^2}{\tau_0^2 + \tau_a^2 + 0,5\tau_o^2}} \right) / \left[\frac{8}{\sqrt{2}\tau_y} \cdot \left(\frac{e\eta}{h\nu} MP_e 10^{-\alpha_n/10} \frac{\tau}{\sqrt{\tau_0^2 + \tau_a^2 + 0,5\tau_o^2}} + eM^{2+x} I_{o\theta} + N_y \right) \right]^{0,5}. \quad (13)$$

Выражение (13) представляет собой математическую модель ВОЛС, структура которой приведена на рис. 1. Практическая полезность данной математической модели, отличающая ее от других известных моделей, состоит в следующем. Параметрами модели являются технические параметры всех элементов ВОЛС (ОП, ВСв, ФПр). Связь этих параметров с характеристиками ВОЛС E , B , L определена в виде аналитической функциональной зависимости. Модель учитывает влияние всех основных факторов, ограничивающих характеристики ВОЛС, что позволяет решать ряд практических задач инженерного проектирования ВОЛС, в частности: при известных параметрах основных элементов позволяет исследовать технические возможности данного варианта ВОЛС путем определения допустимых интервалов варьирования характеристик линии L , B и E ; выяснить влияние чувствительности характеристик L , B и E к изменению параметров элементов ВОЛС; оптимизировать параметры элементов ВОЛС; по известным характеристикам ВОЛС определять требования к параметрам ее основных элементов; определить ограничения анализируемого варианта ВОЛС, показать пути их устранения.

Проведем анализ двух ВОЛС, созданных в соответствии со структурой, показанной на рис. 1. Данные технических характеристик элементной базы ВОЛС сведены в таблицу.

ВОЛС	Технические характеристики элементов ВОЛС										
	Излучатель		ВСв				ФПр				
	$P_{и}, \text{Вт}$	$\lambda, \text{м}$	$\alpha_{п}, \text{дБ}$	$\alpha, \text{дБ/км}$	$\tau_{мм}, \text{с/км}$	$\tau_{вм}, \text{с/км}$	η	$I_{п}, \text{А}$	$N_y, \text{А}^2/\text{Гц}$	M	x
Светодиод			Со ступенч. профилем ПП				Кремниевый p-i-n фотодиод				
1	10^{-4}	$85 \cdot 10^{-8}$	5	3	10^{-8}	$8 \cdot 10^{-11}$	0,65	10^{-9}	10^{-24}	-	-
Полупроводниковый лазер			Градиентный				Лавинный фотодиод				
2	10^{-3}	$85 \cdot 10^{-8}$	3	3	10^{-9}	$8 \cdot 10^{-11}$	0,65	10^{-9}	10^{-24}	10	0,3

На рис. 2 представлены результаты моделирования зависимости $L(B)$, где $B=1/T$ для исходных данных, обозначенных в таблице под номером 1. Если $E=10^{-9}$, $\tau_0=\tau_y=T/2$, то с ростом B примерно до 10^7 бит/с уменьшение максимальной длины линии L практически линейно. При дальнейшем увеличении B спад L происходит весьма круто из-за влияния МСИ. Для всех значений B в данном примере выполняется условие $\sigma_a^2 < \sigma_y^2$ (фотопреобразователь работает в режиме ограничения чувствительности уровнем теплового шума предварительного усилителя).

На рис. 3 показаны результаты анализа второго вида ВОЛС (см. табл). В данном случае МСИ проявляются при $B > 10^8$ бит/с, что обусловлено меньшей межмодовой дисперсией градиентного световода. Кроме того, при $B > 5 \cdot 10^7$ бит/с выполняется $\sigma_a^2 > \sigma_y^2$ и для приведенного диапазона скоростей неце-

лесообразно увеличение мощности оптического сигнала на входе приемника, так как чувствительность по-

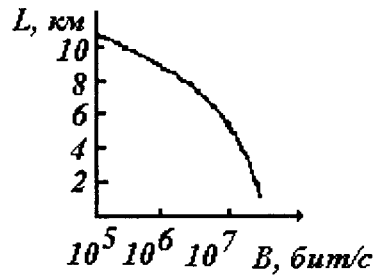


Рис.2.

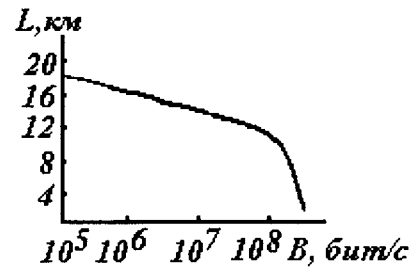


Рис. 3.

следнего ограничена квантовым шумом самого сигнала.

Выражение (13) позволяет оптимизировать параметры элементов линии.

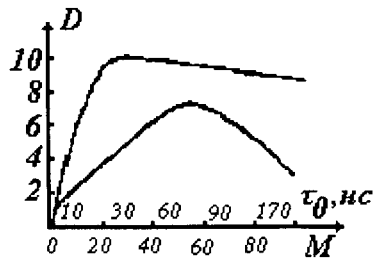


Рис.4.

На рис. 4 показаны зависимости аргумента функции ошибок из (13) для первого типа ВОЛС при $B=10^6$ бит/с от τ_0 при L равном порядка 7 км (кривая 1) и от M при L порядка 15 км (кривая 2). Из анализа графических данных следует, что оптимальная длительность импульса τ_0 составляет около 70 нс, а увеличение M выше 40 – малоэффективно.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано фізичну і математичну моделі цифрової волоконно-оптичної лінії зв'язку. При цьому математична модель ВОЛЗ представлена у вигляді аналітичної функціональної залежності, параметрами якої є технічні характеристики її основних елементів. Проаналізовано можливості моделі для рішення задачі проектування ВОЛЗ.

SUMMARY

The physical and mathematical models of digital optical fiber transmission line (OFTL) are proposed. The mathematical OFTL model is presented as the analytical functional dependence on technical parameters of basic elements. The usefulness of the model for the OFTL design task was analyzed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Данилов В.В. Акустооптическое управление потоком данных оптических запоминающих устройств с побитовым представлением информации. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2002. – №2. – С. 22-28.
2. Данилов В.В., Роганов Л.М. Соотношение сигнал-помеха в каналах ВОЛС на основе акустооптической ячейки для оптоэлектронных вычислительных средств. Тезисы докладов VI-й международной научно-технической конференции «ВОЛСПИ-95». – Запорожье. – 1995. – С. 36 – 37.
3. Основы волоконно-оптической связи. Пер. с англ. / Под ред. Е.М. Дианова. – М. – Сов. радио. – 1980.
4. Данилов В.В., Роганов Л.М., Чуркин А.В. Акустооптические элементы межблочной волоконно-оптической связи для высокопроизводительных вычислительных средств. Тезисы докладов VI-й международной научно-технической конференции «ВОЛСПИ-95». – Запорожье. – 1995. – С. 32 – 35.
5. Гауэр Дж. Оптические системы связи. Пер. с англ. под ред. А. И. Ларкина. – Москва. – Радио и связь. – 1989.

Надійшла до редакції 10.10.2005 р.

Х І М І Я

УДК 541.123.2

ЗАМЕЩЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И ФОСФОРА НА ЛАНТАН И КРЕМНИЙ В ГИДРОКСИАПАТИТЕ

Е.И.Гетьман, В.И.Марченко, О.А.Юровник, С.Н.Лобода, Т.С.Чагир

В составе природных апатитов установлено наличие большинства элементов периодической системы. Поэтому в настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные, во-первых, на поиск возможных замещений в структуре синтетического апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, а во-вторых, на определение границ таких замещений. Систематизация этих знаний послужит базой возможного модифицирования состава с целью направленного изменения свойств гидроксиапатита, использование которого становится все более разноплановым (медицина – имплантат, заменитель костной ткани [1], химия – катализатор [2], адсорбент [3], физика – люминесцентный материал [1,3] и многие другие области).

Имеющиеся в литературе данные об анионных замещениях касаются в основном замещения PO_4^{3-} на анионы подобного строения (AsO_4^{3-} или VO_4^{3-}). В гораздо меньшей степени изучена возможность замещения

$$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-}$$

Такой тип замещения ранее был исследован на примере системы $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ [6], а система с участием гидроксиапатита не изучалась.

Методика эксперимента

Для изучения изоморфных замещений в системе $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$, где $x=0-6$ с шагом в $x=0.5$ синтезировали образцы с использованием следующих реактивов: CaCO_3 квалификации «осч», $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – «х.ч.», $\text{La}(\text{OH})_3$ – ЛаО-ССГ, тетраэтоксисилан (ТЭОС) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ – «ч.д.а.», а также азотная кислота – «осч». Взвешенные на аналитических весах, предварительно рассчитанные массы карбоната кальция и гидрофосфата аммония вносили в химический стакан и действием азотной кислоты переводили компоненты в раствор. Затем к полученному раствору приливали необходимый объем ТЭОС. После того как раствор превращался в прозрачный гель, образцы выпаривали, извлекали из стаканов, переносили в тигли и сушили. Сухие остатки измельчали и подвергали термической обработке при температурах 800-1200°C с шагом в 50°C в течение 4-10 часов, затем охлаждали вместе с печью. Фазовый состав образцов изучали при помощи рентгенофазового анализа на ДРОН-3 с использованием отфильтрованного медного излучения. Скорость вращения счетчика при обзорном анализе составляла 2 град/мин. Рентгенограммы для расчета параметров элементарных ячеек снимали со скоростью 0.5 град/мин, а в образцы добавляли внутренний эталон – до 15 мас. % высокодисперсного порошка кремния, полученного измельчением монокристалла. Параметры элементарной ячейки a и c фазы апатита рассчитывали методом наименьших квадратов. Для изучения образцов также использовали метод ИК-спектроскопии, спектры были получены на приборе Perkin Elmer Spectrum BX на дисках, прессованных с бромидом калия.

Кристаллохимические параметры некоторых образцов системы уточняли методом Ритвельда с использованием программы FULLPROF и массива данных, полученных из порошковой рентгенограммы для углов в интервале $2\theta = 15 - 140$. Шаг сканирования составлял 0.05° и время экспозиции 10 секунд в каждой точке.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы образцов, полученных отжигом при 800°C, содержали малоинтенсивные отражения, которые по величинам их межплоскостных расстояний можно было относить к отражениям от структуры апатита. Наиболее размытыми были пики на рентгенограммах образцов с $x = 2 - 4$. С повышением температуры отжига до 900°C на рентгенограммах крайних образцов системы наблюдали четкие отражения от структур апатита, а в образцах с $0 < x < 6$ четкость пиков была недостаточной для проведения измерений. С повышением температуры отжига до 1000 и впоследствии до 1100°C вид рентгенограмм заметно изменялся. Рентгенограммы составов с $x = 0 - 2$ и 3.5 – 6 содержали четкие наборы пиков от структуры апатита. Расчет параметров элементарных ячеек этих составов показал, что параметры a и c возрастают с увеличением значения x почти линейно. Однофазность образцов, а также изменение параметров элементарной ячейки свидетельствовало об образовании ограниченных твердых растворов на основе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2$. С целью более глубокого взаимодействия компонентов системы была проведена дальнейшая термическая обработка образцов при 1150°C. Такой отжиг не отразил-

ся на фазовом составе образцов с $x = 0 - 2$ и $3.5 - 6$, но существенное влияние оказал на четкость пиков на рентгенограммах средних составов системы. Рентгенограммы содержат четкие интенсивные линии только фазы со структурой апатита. Расчет параметров элементарной ячейки показал, что можно было бы утверждать о непрерывности твердых растворов в данной системе, если бы не некоторый разброс точек на зависимости параметров от состава для образцов середины системы со значениями $x = 2.5 - 3$. Поэтому образцы подвергли нагреванию при 1200°C в течение 5 часов и вновь рассчитали параметры элементарной ячейки фазы со структурой апатита. Нагревание не отразилось на фазовом составе, а измеряемые линии стали более четкими и интенсивными, что позволило более точно определить параметры a и c . Зависимость параметров решетки апатитовой фазы от состава образцов системы представлена на рис.1. Как видно из рисунка, зависимость практически линейная. Поскольку все образцы однофазны, а a и c изменяются непрерывно на протяжении всех составов, то можно заключить об образовании в исследуемой системе при 1200°C непрерывного ряда твердых растворов.

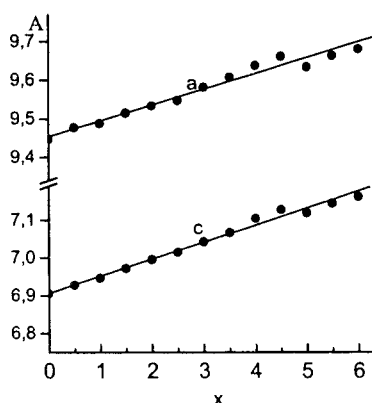


Рис.1 Зависимость параметров элементарной ячейки от состава образцов системы $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$

Спектроскопические данные образцов, полученных при 1200°C , (представлены на рис. 2) позволяют сделать следующие выводы. Как видно, спектры исходных компонентов сходны, поскольку оба соединения кристаллизуются в структурном типе апатита, силикатный и фосфатный анионы имеют тетраэдрическое строение, но частоты колебаний от этих ионов несколько отличаются друг от друга. Спектры образцов внутри системы содержат линии колебаний и фосфат-, и силикат- ионов, интенсивность этих линий согласуется с содержанием компонентов в образце. Однако линии либрационных колебаний ОН-групп (622 см^{-1}) [3], присущие гидроксипатиту, в образцах с $x = 1.5 - 6$ отсутствуют. Возможно, при такой высокой температуре происходит превращение гидроксогрупп в оксогруппы, либо происходит переориентация ОН-групп в структуре; обнаружить экспериментальным путем подобные изменения затруднительно.

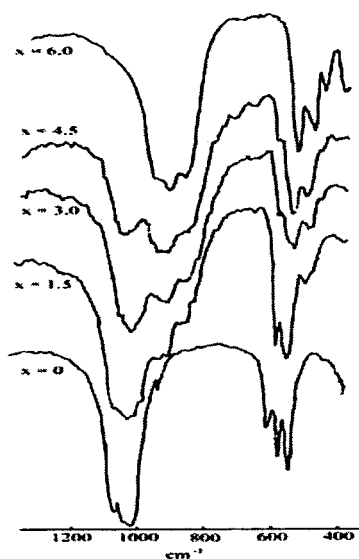


Рис.2 ИК-спектры некоторых образцов системы $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$

Метод Ритвельда позволил уточнить кристаллическую структуру некоторых образцов. При расчете исходили из координат соответствующих атомов в структуре гидроксиапатита кальция. Уточнение проводили по 874 линиям. Факторы достоверности расчета составили $R_F=3.55$, $R_{Bragg}=5.11$, $R_{wp}=6.82$ и $\chi^2=1.03$. В табл.1 представлены атомные параметры образцов состава $Ca_5La_5PO_4(SiO_4)_5(OH)_2$. Межатомные расстояния в кристаллах соединений $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_5La_5PO_4(SiO_4)_5(OH)_2$ приведены в табл. 2.

Таблица 1.

Координаты, изотропные тепловые параметры атомов (B_{iso}) и заселенность позиций (G) для $Ca_5La_5PO_4(SiO_4)_5(OH)_2$ (Пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 9.6343(3)$, $c = 7.1193(3)$ Å)

атом	положение	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	
Ca1	4f	2/3	1/3	0.00223(8)	0.83(7)	0.70(1)
La1	4f	2/3	1/3	0.00223(8)	0.83(7)	0.30(1)
Ca2	6h	0.2348(2)	0.9852(2)	0.25000	0.65(4)	0.37(1)
La2	6h	0.2348(2)	0.9852(2)	0.25000	0.65(4)	0.63(1)
P	6h	0.4075(9)	0.37381(96)	0.25000	2.3(1)	0.167
Si	6h	0.4075(9)	0.37381(96)	0.25000	2.3(1)	0.833
O1	6h	0.325(2)	0.502(2)	0.25000	3.000*	1
O2	6h	0.596(2)	0.475(2)	0.25000	2.7(4)	1
O3	12i	0.339(1)	0.256(1)	0.054(1)	3.000*	1
OH	4e	0	0	0.219(4)	3.000*	0.5

Примечание: * значения фиксированы

Образование твердых растворов в изучаемой системе происходит в результате гетеровалентного замещения Ca^{2+} на La^{3+} , а PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} . Причем атомы лантана, как видно из табл. 1, замещают преимущественно Ca2-положение (координация VII), что согласуется с литературными данными [5]. Радиус иона Ca^{2+} 1.20 Å, а La – 1.24 Å [6]. Как видно, разница невелика и замещение происходит довольно легко. Различие между размерами ионов P и Si более существенное – 0.31 и 0.40 Å соответственно, что затрудняет образование твердых растворов. Однако в исследуемой системе удалось получить неограниченную область гомогенности. Очевидно, с введением лантана облегчается возможность замещения фосфора на кремний.

При сравнении значений некоторых межатомных расстояний в образцах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_5La_5PO_4(SiO_4)_5(OH)_2$ (табл. 2) можно заметить, что почти все расстояния увеличиваются, что обусловлено большими размерами радиусов ионов La^{3+} и Si^{4+} по сравнению с Ca^{2+} и P^{4+} . Этот факт хорошо согласуется с возрастанием параметров элементарной ячейки в исследуемой системе. Расстояние же Ca2-OH для $Ca_5La_5PO_4(SiO_4)_5(OH)_2$ меньше, чем для $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Пояснить это можно следующим образом. В твердых растворах, содержащих ионы La^{3+} , происходит более сильное притяжение катионов и гидроксогрупп за счет возрастания положительного заряда, что и влечет за собой уменьшение длины связи Ca2-OH.

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния (Å) в соединениях $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_5La_5PO_4(SiO_4)_5(OH)_2$ со структурой апатита

	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$Ca_5La_5PO_4(SiO_4)_5(OH)_2$
Ca1 – O1	2.358(7)	2.37(1)
Ca1 – O2	2.460(9)	2.53(1)
Ca1 – O3	2.772(7)	2.88(1)
Ca2 – O1	2.69(1)	2.76(2)
Ca2 – O3	2.559(7)	2.674(9)
Ca2 – O3	2.292(6)	2.301(8)
Ca2 – OH	2.404(5)	2.347(4)
Si, P – O1	1.59(1)	1.77(2)
Si, P – O2	1.53(1)	1.57(2)
Si, P – O3	1.577(6)	1.709(9)

РЕЗЮМЕ

За допомогою золь-гель технології і наступного прожарювання при 800 – 1200⁰С отримані необмежені тверді розчини в системі $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$, $x = 0 - 10$. Зразки досліджені методами рентгенофазового аналізу і ІЧ-спектроскопії, методом Ритвельда уточнені деякі параметри структури.

SUMMARY

With the help sol-gel of technology and subsequent annealing at 800 – 1200⁰С the unlimited solid solutions in system $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$, $x = 0 - 10$ are received. Samples are investigated by X-ray and IR-spectroscopy methods of the analysis, the Rhytveld method specifies some parameters of structure.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. – К.: Академперіодика, 2002. – 414 с.
2. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А. Гидроксипатитная биокерамика // Ж. Всес. Хим. общ. им. Д.И.Менделеева. – 1991, № 6. – С. 683-689
3. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – К.: Наук.думка, 1998. – 298с.
4. X-Ray PDF № 20-217 ASTM. Philadelphia, 1964-1989
5. Худоложкин В.О., Урусов В.С., Тобелко К.И. Структурное упорядочение атомов редкоземельных элементов в изоморфном ряду апатит – бритоит (абукумалит) в зависимости от состава и температуры // Геохимия. – 1973, № 11.
6. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta crystallogr. – 1976. V. A-32, №5. – P.751-767

Надійшла до редакції 20.10.2005 р.

СИНТЕЗ ГІДРОКСИПАТИТУ КАЛЬЦІЮ ДЛЯ ПЛІВОК

*В.І. Марченко, Л.В. Пасічник, В.Г. Скіпін***Вступ**

Гідроксиapatит кальцію (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ інтенсивно досліджується, тому що виявляє цінні для практичного використання властивості. У роботах [1-3] наводяться приклади його використання у якості каталізатора, діелектрика, сенсора вологості, адсорбенту, іонообмінника тощо. Найважливішою властивістю ГА є його схожість з неорганічною складовою частиною кісток тварин та людини. Вироби з гідроксиapatиту здатні зрощуватись з живими організмами. Завдяки цій властивості ГА знайшов широке використання в медицині. Але використання ГА як замітника кісткових тканин стримується недостатньою міцністю виготовленої з нього кераміки. Для усунення такого недоліку пропонуються методи модифікування ГА різними домішками та армування металом. За іншим напрямком пропонується використовувати замість кераміки з ГА металеві вироби з нанесеними на них плівками з ГА. Методам виготовлення плівок з ГА на металах присвячено багато робіт, більшість з яких базується на використанні магнетронного, лазерного, електронно-променевого та катодного напилення у вакуумі. Ці методи вимагають використання складного обладнання, а утворені плівки, крім фази ГА, містять інші фази. Найбільш перспективним можна вважати виготовлення плівок ГА методом термолізу солей, одержаних висушуванням розчину, нанесеного на підкладку з металу. До складу такого розчину ставиться ряд вимог, що й стало предметом наших досліджень.

Методика експерименту

Розчин для виготовлення плівок ГА готували з використанням реактивів: CaCO_3 кваліфікації «ос.ч.», $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – «х.ч.», H_3PO_4 – «х.ч.», $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – «х.ч.», HNO_3 – «ос.ч.», $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – «ос.ч.», $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – «х.ч.». Приготування розчину проводили кількома методами з використанням водного і неводного розчинників. За наступною методикою готували розчин з мінімальним вмістом води. У хімічному стакані зважували невеликий об'єм концентрованої фосфорної кислоти. У іншому стакані зважували необхідну кількість безводного нітрату кальцію, одержаного з $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ видаленням води при температурі $\sim 200^\circ \text{C}$, розчиняли в етиловому спирті і переносили у склянку з фосфорною кислотою. Такі розчини були нестійкими, з них швидко випадали осад. Для підвищення стійкості у розчини додавали стабілізатор. Водні розчини готували з використанням різних реагентів (H_3PO_4 або $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). За однією з методик, як і у попередньому методі, у хімічному стакані зважували концентровану H_3PO_4 . В цей стакан вносили наважку необхідної кількості CaCO_3 і краплями доливали азотну кислоту до повного розкладання карбонату кальцію. За іншою методикою замість фосфорної кислоти в стакан вносили наважку гідрофосфату амонію, до нього додавали карбонат кальцію. Розчинення $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і розкладання CaCO_3 проводили доливаючи азотну кислоту. Таким чином готували три різновиди розчинів, з яких два мали однаковий склад і відрізнялися лише наявністю в одному з них етилового спирту. До складу третього розчину входили іони NH_4^+ . Для дослідження процесу синтезу ГА невеликі об'єми розчинів випаровували, а сухі залишки використовували для дослідження фазоутворення в процесі їх випалювання. Фазовий склад вивчали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 з використанням відфільтрованого мідного випромінювання. ІЧ-спектри зразків одержували на спектрометрі Perkin-Elmer, а термогравіметричні дослідження проводили на приладі Q-1500.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що розчин, з якого необхідно одержати якісну плівку деякої сполуки за рахунок його випаровування, повинен містити в собі тільки складові частини сполуки і розчинник, тобто мати мінімальну кількість зайвих компонентів. На підставі такого підходу нами напрацьовані наведені вище методики приготування розчинів як для синтезу ГА, так і для виготовлення плівок. Відзначимо, що методики напрацьовувалися з урахуванням специфіки сполуки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Сполука відноситься до важкорозчинних (ДР має значення $1 \cdot 10^{-51}$), вода не може бути розчинником для неї, тому що навіть у слабко кислому середовищі досягається концентрація іонів OH^- , необхідна для виділення ГА в осад. Отже, перевести у розчин цю сполуку можна тільки у кислому середовищі. Тому у двох методиках нами використовувалась концентрована фосфорна кислота. Звичайно, що у таких розчинах іон PO_4^{3-} не існує, а знаходиться у вигляді HPO_4^{2-} та H_2PO_4^- . Розчини, які готували з використанням фосфорної кислоти, можуть мати у своєму складі іони Ca^{2+} , H^+ , H_2PO_4^- і NO_3^- . У випадку, коли замість фосфорної кислоти використовували гідроксофосфат амонію, розчин містив ще й іон NH_4^+ . Приготувати розчин, який не вміщував би «зайвих»

іонів не вдається. До таких іонів обов'язково буде відноситися H^+ та аніон сильної кислоти, з якої він надходить у розчин.

В процесі випаровування розчинів відбувається його концентрування. Крім того, у випадку, коли у розчині є етиловий спирт, спостерігається реакція взаємодії C_2H_5OH з HNO_3 з виділенням NO_2 та CO_2 , що може викликати розбризкування розчину і зміну його складу. Тому на даному етапі осад, одержаний з такого розчину не досліджували. З інших двох розчинів перспективнішим для синтезу ГА був розчин, одержаний з використанням H_3PO_4 . Такий висновок можна зробити з кількох міркувань. По-перше, розчин, виготовлений з використанням H_3PO_4 містить менше «зайвих» іонів. По-друге, в процесі випаровування розчинів за рахунок концентрування можливе утворення різних за складом солей, в тому числі і солей, до складу яких буде входити «зайвий» іон NH_4^+ . В процесі термічного розкладання цей іон буде видалятися у вигляді NH_3 та H_2O , що спричинить додаткове розрихлення осаду і в результаті не сприятиме утворенню суцільної плівки ГА. Тому найбільшу увагу було зосереджено на дослідженні осаду, одержаного випаровуванням розчину, що містить фосфорну кислоту. Осад, одержаний після видалення розчинника при температурі $110^\circ C$ спочатку дослідили методом термогравіметрії (рис. 1).

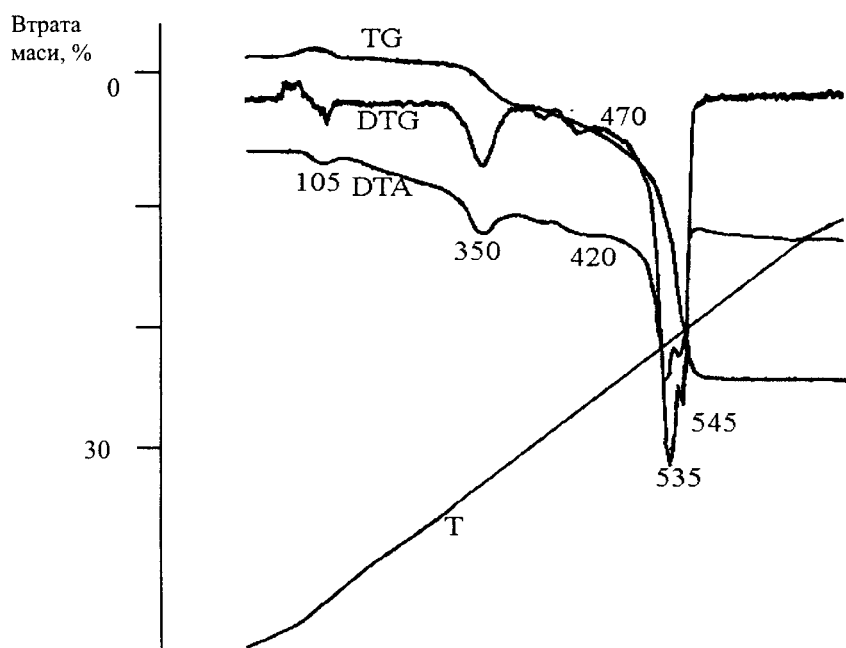


Рис.1 Дериватограма сухого залишку

Швидкість нагрівання складала 10 град./хв. Як видно з рис.1, у процесі нагрівання сухого залишку спостерігається кілька етапів, на яких він зазнає перетворень, із зміною маси та поглинанням тепла. Нагрівання до $70^\circ C$ супроводжується незначним збільшенням маси, яке можна пояснити тим, що зразок мав у своєму складі безводний $Ca(NO_3)_2$, схильний поглинати вологу і утворювати кристалогідрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. У проміжку між 100 та $115^\circ C$ спостерігається протилежне явище, зразок зменшує масу, можливо за рахунок того, що $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ переходить у безводний стан. Далі втрата маси спостерігається при температурі $300^\circ C$ і супроводжується ендоефектом, що може характеризувати процеси розкладання якихось сполук. Подальший хід кривої ТГ описує поступове зменшення маси з двома незначними прискореннями при $350^\circ C$ та $420^\circ C$ і тільки від температури $470^\circ C$ починається значна втрата маси у два етапи, які позначились на кривій ДТГ при температурах 535 та $545^\circ C$ (рис.1). Нагрівання до $700^\circ C$ не супроводжується ні зміною маси зразка, ні тепловими ефектами. Аналізуючи хід кривих ДТА, ТГ та ДТГ на дериватограмі, можна визначити деякі температури за яких відбуваються суттєві фазові перетворення у зразках. Нами проведені дослідження фазового складу зразка, який нагрівали у динамічному режимі до температур 120 , 360 , 420 та $470^\circ C$. На рентгенограмі зразка, нагрітого до $120^\circ C$ спостерігали лінії структури $Ca(NO_3)_2$. Витримування зразків при $120^\circ C$ протягом 6 г не змінювало його фазовий склад, але при зберіганні на повітрі вони поглинали значну кількість води і «фрозпливалися». Такий фазо-

вий склад сухого залишку можна вважати передбачуваним, оскільки в процесі випаровування розчину рН постійно зменшується, фосфорна компонента концентрується у вигляді HPO_4^{2-} та H_2PO_4^- до випадання осаду малорозчинних солей CaHPO_4 та $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Оскільки вся фосфорна компонента утворювала осад, надлишок іонів Ca^{2+} (а у вихідному розчині відношення Ca/P складало 1,67/1) концентрувався і переходив у сухий залишок у вигляді $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. За даними РФА, наведеними на рис. 2, на дифрактограмі сухого залишку, витриманого при 120°C присутні піки структури типу CaHPO_4 , та піки слабкої інтенсивності структури типу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

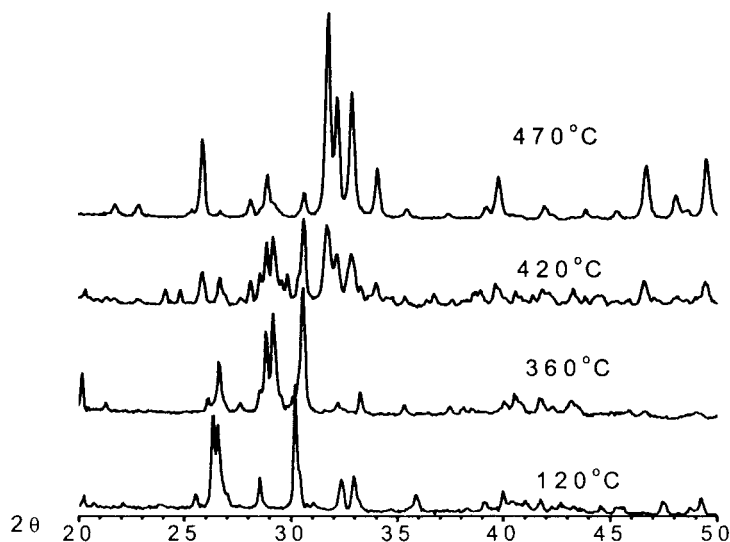
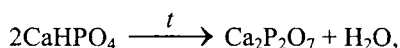
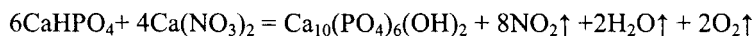


Рис.2. Дифрактограми сухого залишку, випаленого за різних температур

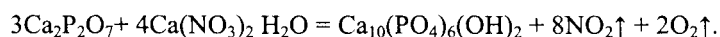
Оскільки сіль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в сухому залишку не знайдена, можна припустити, що дигідрофосфат кальцію, термічно менш стійкий, ніж гідрофосфат кальцію, розкладається при підвищенні температури до 120°C . На рентгенограмі сухого залишку, витриманого при 360°C , (при цій температурі за даними ДТА у зразку відбувається ендотермічний процес) присутні чіткі піки фаз $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Процес супроводжується зменшенням маси на 5,5%. За розрахунком теоретичної втрати маси у реакції



зменшення маси складає 6,6%, що близько до експериментально встановленого. Це дає підставу стверджувати, що сухий залишок при температурі $\sim 120^\circ\text{C}$ складається тільки з $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та CaHPO_4 і не містить іншої кислоти солі. Це також підтверджує порівняння теоретичної та експериментальної втрати маси при температурі вище 550°C , коли на дериватограмі вже не спостерігається зміна маси. Експериментально загальна втрата маси складає 33,4%. Розрахунок зміни маси в процесі перетворень



показує її зменшення на 31,8%. Отже, і в цьому випадку дані експерименту близькі до теоретичних, що вказує на можливість такої реакції як за даними термогравіметричного аналізу, так і за даними РФА. Важливим висновком, який витікає з аналізу ДТГ та РФА є те, що поступова втрата маси зразком у проміжку від 360 до 460°C супроводжується зміною його фазового складу. На рентгенограмі, одержаній після випалювання зразка при 420°C помітно зменшується інтенсивність піків структури $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і з'являються піки структури $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Можна вважати, що з моменту перетворення CaHPO_4 в $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, остання сполука вступає у взаємодію з нітратом кальцію за схемою:



З позиції термодинаміки така взаємодія можлива, тому що енергія Гіббса реакції має від'ємні значення, починаючи з температури вище 250°C . ІЧ-спектри відповідають спектрам ГА, наведеним у літературі [4]. Отже, в сухих залишках синтез ГА розпочинається при невисокій температурі, а з підвищенням температури швидкість його зростає. Рентгенограма зразка, випаленого при 470°C (рис. 2) складається з інтенсивних піків структури ГА і слабких піків $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Це означає, що при вказаній температурі вихідні реагенти майже повністю витрачаються на утворення кінцевого продукту реакції. Одержані результати дають підставу стверджувати, що синтез ГА методом випаровування розчину з наступним випалюванням сухого залишку може бути ефективним для виготовлення плівок.

Особливість синтезу плівок полягає в тому, що, по-перше, маса вихідного матеріалу (прекурсору) мала, по-друге, прекурсор на підкладці утворює тонкий і щільний шар. Наведені фактори позитивно впливають на синтез кінцевого продукту. Завдяки малій масі прекурсора нагрівання відбувається миттєво, в утвореній щільній плівці процеси дифузії не утруднені, тому синтез проходить швидко у всьому об'ємі плівки.

РЕЗЮМЕ

Разработана методика синтеза гидроксипатита кальция способом испарения раствора и следующего выжигания. Исследованы фазовые превращения при нагревании методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии и ИЧ-спектроскопии. Гидроксипатит кальция синтезируется при 470°C , что позволяет при данной методике получать с использованием раствора пленки и покрытия на подкладках, стойких к указанной температуре.

SUMMARY

The technique of synthesis of calcium hydroxyapatite by evaporation of a solution with the subsequent annealing was developed. The phase transformations during heating are investigated by X-ray powder diffraction, thermogravimetric analysis, IR-spectroscopy. The calcium hydroxyapatite is synthesized at 470°C , that allows by means developed technique to obtain films and coverings using solution on substrates, steady up to the specified temperature.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Орловский В.П., Суханова Г.С., Ежова Ж.А. Гидроксипатитная биокерамика // Журн. Всес. Хим. общества им. Д.И.Менделеева. – 1991. – № 6. – С. 683-689.
2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – К: Наук. думка.-1998. – 298 с.
3. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В., Апатиты. – К: Академперіодика.- 2002. – 414 с.
4. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 175 с.

Надійшла до редакції 20.09.2005 р.

УДК 544.127:535.37

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕКОТОРЫХ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ СВЯЗЬ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

А.Н. Шендрик, Н.И. Коротких*, Е.Н. Гончаров, А.В. Книшевицкий*

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Ранее нами обнаружено, что некоторые производные перхлоратов пиразоло[1,2-а]пиридазиния, проявляют очень высокую реакционную способность в радикально-цепных процессах окисления молекулярным кислородом [1]. Дальнейшие исследования показали, однако, что эти свойства присущи далеко не всем соединениям, молекулы которых содержат положительно заряженный четвертичный атом азота. Более того, апробировав ряд ониевых солей в реакциях окисления, мы нашли, что они, в отличие от солей пиразоло[1,2-а]пиридазиния, практически не взаимодействуют с молекулярным кислородом по радикально-цепному механизму.

С целью выяснения особенностей строения солей пиразоло[1,2-а]пиридазиния, которые обуславливают их высокую активность в радикальных процессах окисления, в настоящей работе были выполнены квантово-химические расчеты по оптимизации геометрии молекул, катионов и ионных пар некоторых ониевых солей, оценке стандартной энтальпии их образования, электронного строения. Полученные результаты были соотнесены с экспериментально полученными данными по окисляемости этих солей.

Методика синтеза алкилзамещенных перхлоратов пиразоло[1,2-а]пиридазиния описана в работе [2]. Бензимидазольные соли получали при кипячении соответствующих N-незамещенных бензимидазолов с диметилсульфатом или бензилхлоридом в присутствии ацетата натрия в ацетонитриле, метаноле или уксусной кислоте. Соль алкилзамещенного 1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния синтезировали в две стадии. Вначале конденсацией 3-амино-1,2,4-триазола с ацетилацетоном в уксусной кислоте получали 3,5-диметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидин, а затем при нагревании последнего с 1-бромадамантаном в уксусной кислоте выделяли соль 1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния в виде бромида.

1-(1-адамантил)-3,5-диметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния бромид. К суспензии 0,7 г (4,73 ммоль) 3,5-диметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидина в 2 мл уксусной кислоты прибавляли 1,07 г (5 ммоль) 1-бромадамантана и кипятили в течение 6 ч. Образовавшийся осадок растирали с серным эфиром (5 мл), отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, сушили. Выход 1,25 г (73%). $T_{пл} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из воды). Найдено, %: C – 56,5; H – 6,4; Br – 22,1; N – 15,3. $C_{17}H_{23}BrN_4$. Вычислено, %: C – 56,2; H – 6,4; Br – 22,0; N – 15,4. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), д, м, д.: 1,77 м (6H) (1-Ad), 2,50 м (9H) (1-Ad), 2,79 с (3H) (CH_3C^3), 2,84 с (3H) (CH_3C^5), 7,84 с (1H) (CHC), 9,72 с (1H) (CHN). Бромид 1-(1-адамантил)-3,5-диметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния переводили в соответствующий перхлорат добавлением к водному раствору бромида мольного избытка (1:1,5) перхлората натрия. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. $T_{пл} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из воды). Найдено, %: C – 53,2; H – 6,2; Cl – 9,1; N – 14,7. $C_{17}H_{23}ClN_4O_4$. Вычислено, %: C – 53,3; H – 6,1; Cl – 9,1; N – 14,6.

3,5-диметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидин. К суспензии 5,04 г (60 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола в 6 мл уксусной кислоты прибавляли 6,15 мл (60 ммоль) ацетилацетона и кипятили в течение 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Остаток растирали с 5 мл эфира, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром, сушили. Выход 5,9 г (66%). $T_{пл} 138\text{--}139\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из изопропилового спирта). Найдено, %: C – 56,8; H – 5,4; N – 37,5. $C_7H_8N_4$. Вычислено, %: C – 56,7; H – 5,4; N – 37,8. ^1H ЯМР (CDCl_3), д, м, д.: 2,65 с (3H) (CH_3C^3), 2,78 с (3H) (CH_3C^5), 6,80 с (1H) (CHC), 8,40 д (1H) (CHN).

Кинетику окисления перхлората 1-(1-адамантил)-3,5-диметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния и бензимидазолия исследовали по поглощению кислорода методом волнометрии по методике, описанной в работе [1]. Инициатором реакции являлся азодиизобутиронитрил (АИБН), который дважды перекристаллизовывали из абсолютного этилового спирта и сушили в вакууме при комнатной температуре в эксикаторе в течение 4,5 – 5 часов. Реакцию проводили при температуре 348 К. В качестве растворителя использовали ацетонитрил, очищенный по стандартной методике [3] кипячением с P_2O_5 в течение 6-ти часов и двукратной перегонкой над P_2O_5 .

Квантово-химические расчеты по оптимизации структур молекул, катион-радикалов и радикалов алкилзамещенных пиразоло[1,2-а]пиридазиния, 1,3,5-триметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния (для упрощения расчетов вместо адамантильного был использован метильный радикал) и бензимидазолия, стандартные энтальпии их образования H_{298}^0 , энергия высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и спиновые плотности проводили полуэмпирическим методом РМЗ в неограниченном приближении Хартри-Фока. Потенциал ионизации определяли по теореме Купманса.

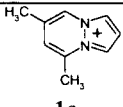
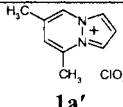
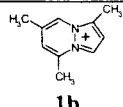
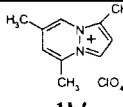
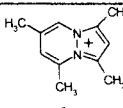
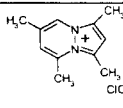
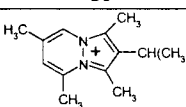
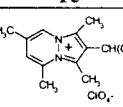
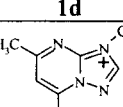
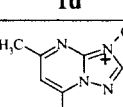
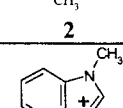
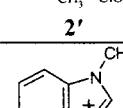
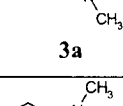
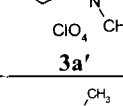
Кинетические параметры окисления ряда алкилзамещенных перхлоратов пиразоло[1,2-а]пиридазиния известны и приведены в работе [1]. Перхлораты алкилзамещенных 1-(1-адамантил)-3,5-диметил-

1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния и бензимидазолия испытаны на окисляемость в настоящей работе в тех же условиях, что и производные пиразоло[1,2-а]пиридазиния [1]. Установлено, что эти соли не окисляются молекулярным кислородом.

Значения полученных H_{298}^0 и потенциалов ионизации оптимизированных ионных пар и катионов представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что для соединений **1a-1d** стандартная энтальпия образования H_{298}^0 и потенциал ионизации закономерно снижается с увеличением числа и электронодонорных свойств заместителей, как в катионах, так и в ионных парах. Для соли **2** H_{298}^0 сравнима с H_{298}^0 соединения **1a**. Значения H_{298}^0 производных бензимидазолия **3a-b** меньше H_{298}^0 других соединений. Величина потенциала ионизации неокисляющихся веществ больше значений потенциала солей пиразоло[1,2-а]пиридазиния, хотя у соединений **3a-b** и **1b** потенциал ионизации практически одинаков. Таким образом, можно предположить, что H_{298}^0 является информативным параметром только для соединений гомологичного ряда. В то время как низкие значения потенциала ионизации гетероциклических четвертичных ониевых солей могут говорить о высокой реакционной способности таких соединений.

Таблица 1.

Стандартные энтальпии образования (H_{298}^0) и потенциалы ионизации (I) катионов и ионных пар производных пиразоло[1,2-а]пиридазиния (**1**), 1,3,5-триметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния (**2**) и бензимидазолия (**3**)

Соединение	H_{298}^0 , кДж/моль	I, эВ	Соединение	H_{298}^0 , кДж/моль	I, эВ
 1a	919,1	13,45	 1a'	65,3	10,38
 1b	869,5	13,24	 1b'	41,6	10,3
 1c	823,8	13,05	 1c'	-21,6	9,50
 1d	749,2	12,9	 1d'	-88,9	9,43
 2	901,8	14,21	 2'	56,7	10,88
 3a	772,4	13,3	 3a'	-103,7	10,05
 3b	722,6	13,2	 3b'	-135,2	9,9

Из полученных значений H_{298}^0 были рассчитаны энтальпии реакций образования катион-радикала из катиона (ΔH_{298}^0), которые практически равны энергии разрываемой связи C-H [4] и приведены в таблице 2. ΔH_{298}^0 реакции ионных пар имеют практически те же значения и здесь не приведены.

Из таблицы 2 видно, что ΔH_{298}^0 реакции образования катион-радикала соединения **1a** на 80 кДж/моль больше ΔH_{298}^0 реакций образования катион-радикалов из катионов, имеющих алкильный заместитель в пиразольном кольце. Из работы [1] известно, что скорость окисления соли **1a'** (параметр окисляемости $k_p / \sqrt{k_t} = 7,7 \times 10^{-4}$, где k_p и k_t – константы скоростей реакций продолжения и обрыва це-

пей, соответственно) намного меньше скоростей окисления солей **1b'**, **1c'** и **1d'** (параметры окисляемости которых равны 0,13, 0,24 и 0,33 (л/моль·с)^{1/2}, соответственно). Таким образом, полученные значения ΔH_{298}^0 подтверждают, что присутствие алкильного заместителя в пятичленном цикле существенно увеличивают реакционную способность солей пиразоло[1,2-а]пиридазиния. ΔH_{298}^0 реакции (1) катионов **2** и **3a-b** больше ΔH_{298}^0 реакции отрыва атома водорода для соединений пиразоло[1,2-а]пиридазиния **1b-d** и меньше ΔH_{298}^0 реакции соединения **1a**.

Таблица 2.

Энтальпии реакции отрыва атома водорода от катионов ониевых солей

Соединение ¹	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
	393,3
	401,2
	317,4
	321,8
	313,9
	317,4
	318,3
	321,3
	311,5
	312,8
	279,3
	307,7
	310,2
	301,1
	342,0
	337,4
	329,1
	328,2
	329,7
	343,4

1. Знак * указывает реакционный центр, от которого происходит отрыв атома водорода

Следует отметить, что экспериментально полученные параметры окисляемости $k_p/\sqrt{k_t}$ [1] хорошо коррелируют с рассчитанными потенциалами ионизации (рис. 1), $R^2 = 0,998$, тогда как корреляция ΔH_{298}^0 реакции (1) с параметром окисляемости $k_p/\sqrt{k_t}$ намного хуже ($R^2 = 0,877$).

Таким образом, можно предположить, что радикальные реакции исследуемых ониевых солей протекают через образование полярного переходного состояния с переносом заряда [4–7]. Метильные группы, являясь электронодонорными заместителями, стабилизируют переходное состояние. О существенной роли донорно-акцепторного взаимодействия говорит и тот факт, что с увеличением числа алкильных групп повышается скорость реакции [8–11]. Кроме того, чем выше энергия ВЗМО, тем легче происходит ее взаимодействие с низшей незанятой молекулярной орбиталью пероксирадикала, что напрямую связано с реакционной способностью [5, 7, 12].

На рис. 2 представлена карта распределения спиновых плотностей некоторых катион-радикалов. У катиона **1b** спиновая плотность распределена по гетероциклическому остову с альтернированием знака по циклу, тогда как у катионов соединений **2** и **3** неспаренный электрон локализован практически на одном метильном заместителе. Для таких соединений энергия активации реакции должна быть большой, а реакция образования катион-радикала – энергетически невыгодной [9, 10].

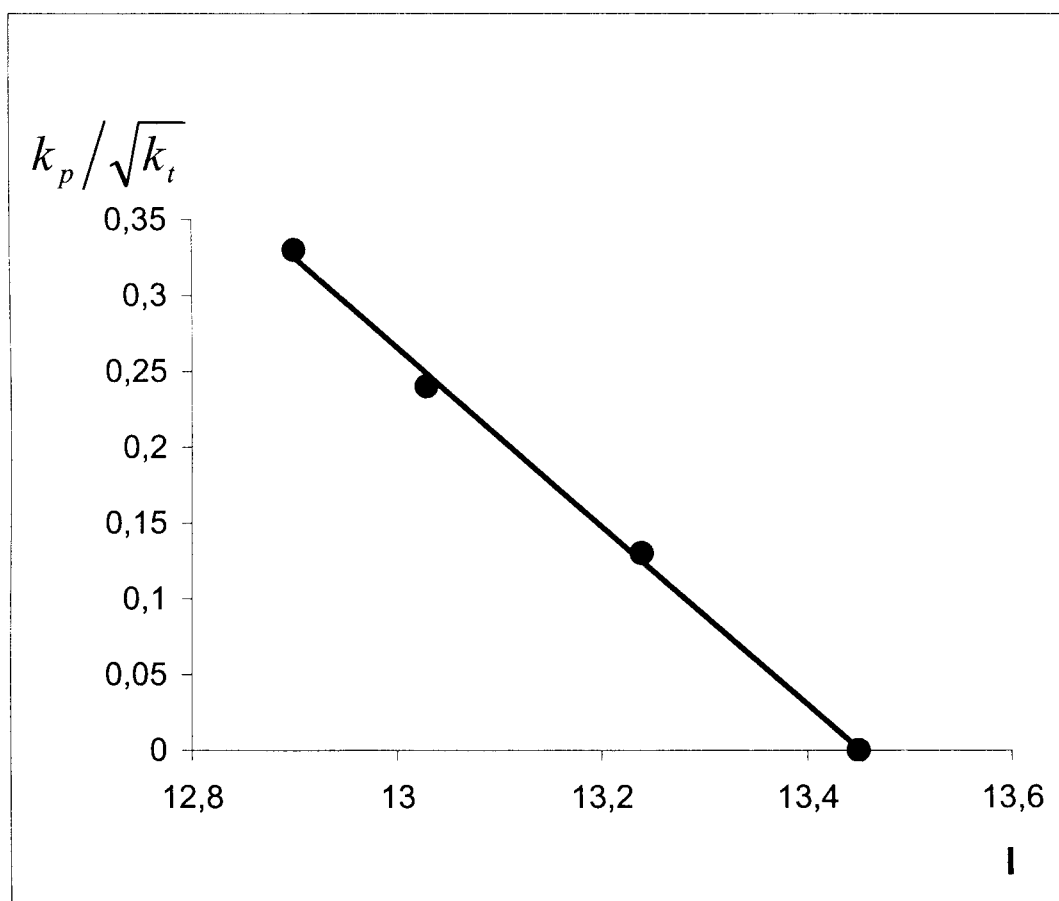


Рис. 1. Зависимость параметра окисляемости $k_p/\sqrt{k_t}$ (л/моль·с)^{1/2} алкилзамещенных пиразоло[1,2-а]пиридазиния от потенциала ионизации (I , эВ)

Если все вышесказанное верно, то производные перхлоратов 1-(1-адамантил)-3,5-диметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния и бензимидазолия должны реагировать с молекулярным кислородом значительно медленнее, чем пиразоло[1,2-а]пиридазиний, что и наблюдается в эксперименте.

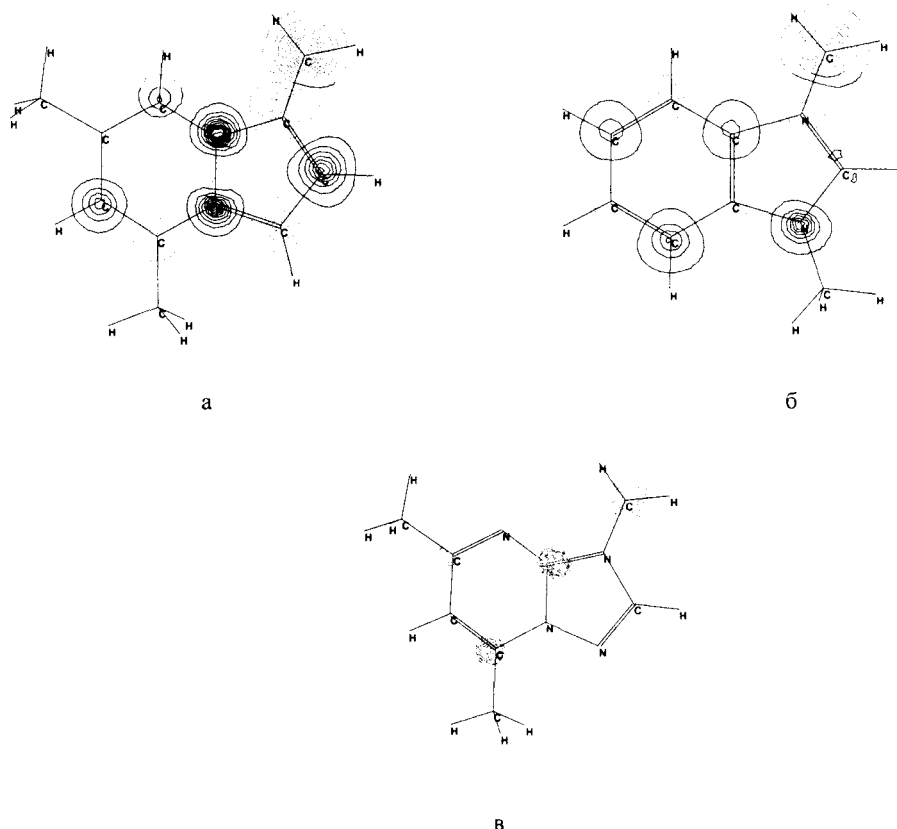


Рис. 2. Карта распределения спиновых плотностей для катион-радикалов 3,6,8-триметилпирозоло[1,2-а]пиридазиния (а), 1,3,5-триметил-1,2,4-триазоло[2,3-а]пиримидиния (б) и 1,3-диметилбензимидазолия (в)

РЕЗЮМЕ

Розраховано стандартні ентальпії утворення, потенціали іонізації деяких гетероциклічних онійових солей, а також розподіли спінової густини в їх катион-радикалах. Показано, реакційна здатність цих солей в гомолітичних процесах окиснення молекулярним киснем залежить від потенціалу іонізації та делокалізації неспареного електрону по гетероциклічному кістяку.

SUMMARY

Heats of formation, ionization potentials of some heterocyclic quaternary nitrogen salts and spin density allocations of their cation-radicals salts were estimated. Reactivity of these salts in homolytic processes of oxidation by molecular oxygen was shown to depend on ionization potential and free electron delocalization over the heterocyclic backbone.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шендрик А.Н., Опейда И.А., Ковган Ю.А., Вошула В.Н. // Кинетика и катализ. – 1994. №4. – С. 519-522.
2. Вошула В.Н., Высоцкий Ю.Б., Серая В.И., Новикова Н.Т. и др. // Химия гетероциклических соединений. – 1990, № 12. – С.1623-1631.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 451 с.
4. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей (пер. с англ.). – М.: Мир, 1964. – 288 с.
5. Полуэктов В.А. // Доклады АН СССР. – 1970, т. 195, № 4.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1979. – 520 с.
7. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
8. Проблемы химии свободных радикалов / Походенко В.Д., Дегтярев Л.С., Кошечко В.Г., Куц В.С. – Киев: Наук. думка, 1984. – 264 с.
9. Кучер Р.В., Опейда И.О., Туровський А.А. Реакційна здатність радикалів і молекул в гомолітичних реакціях. – К.: Наукова думка, 1972. – 160 с.
10. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей (пер. с англ.). – М.: Мир, 1964. – 288 с.
11. Кучер Р.В., Опейда И.А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. – Киев: Наук. думка, 1989. – 208 с.
12. Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 104 с.

Надійшла до редакції 15.10.2005 р.

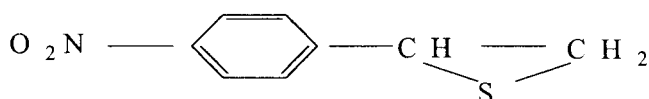
УДК 547.538.151:678.045.3

ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫЕ СТИРОЛСУЛЬФИДЫ КАК РЕГУЛЯТОРЫ ДЛИНЫ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

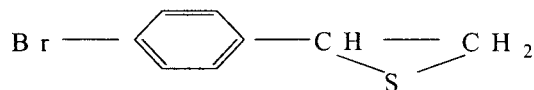
О.П. Бовкуненко, В.И. Мельниченко, К.И. Манько, А.М. Китайгородский

Меркаптаны, дисульфиды, полисульфиды нашли применение в процессах синтеза полимеров по радикальному механизму [1-4]. В зависимости от их реакционной способности в процессах передачи цепи возможно регулирование молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) на различных стадиях как индивидуальными сульфосоединениями, так и их смесями [5]. Некоторые органические сульфиды также могут быть использованы как агенты передачи полимерной цепи. Ранее предполагалось, что тираны не склонны к гомолитическим превращениям [6]. Однако десульфирование тиранов в процессе пиролиза и ряд перегруппировок, как установлено [7], протекают именно через стадию образования свободных радикалов, что может свидетельствовать о сравнительно легком гомологическом раскрытии тиранового цикла. С этих позиций представляется интересным исследовать поведение замещенных стиролсульфидов в процессах радикальной полимеризации. В данной работе обсуждается синтез пара-замещенных стиролсульфидов и результаты изучения радикальной полимеризации стирола в их присутствии.

Для полимеризации использовали стирол с содержанием 99,7 %-ов основного вещества, его очистку проводили согласно методике [8]. В качестве инициаторов применяли бензоилпероксид (БП), трет-бутилпербензоат (ТБПБ) и дикумилпероксид (ДКП), очищенные перекристаллизацией. Замещенные стиролсульфиды получали из соответствующих оксидов реакцией с тиоцианатами щелочных металлов или тиомочевинной [9], НСС



синтезировали по методике [10], а БСС



по методике [11]. Идентификацию сульфидов проводили по температурам плавления, элементному анализу и ИК-спектрам. Полученные сульфиды были кинетически чистыми. Количество образовавшегося полимера определяли гравиметрически, ММ – вискозиметрически.

Термическую полимеризацию стирола в присутствии НСС и БСС проводили в температурном интервале 383-403 К. На основании анализа полученных кинетических кривых установлено, что БСС не ингибирует процесс, тогда как НСС заметно снижает скорость полимеризации на всех стадиях синтеза

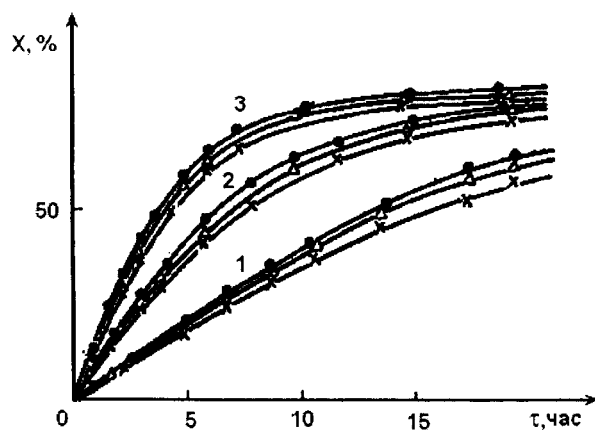


Рис.1 Кинетика термической полимеризации стирола в присутствии НСС. Концентрация НСС, $\text{кмоль/м}^3 \cdot 10^3$: (●) – 0,67; (Δ) – 1,35; (х) – 2,7. Температура полимеризации, К: 1 – 383; 2 – 393; 3 – 403

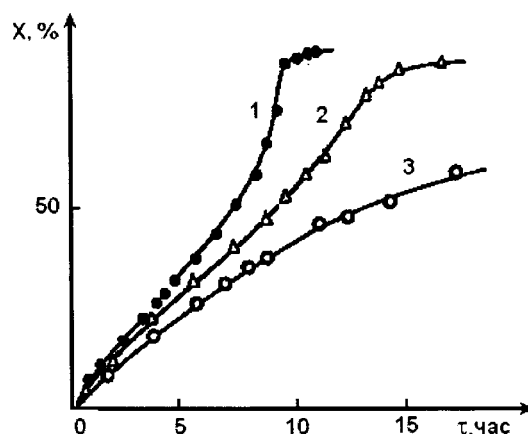


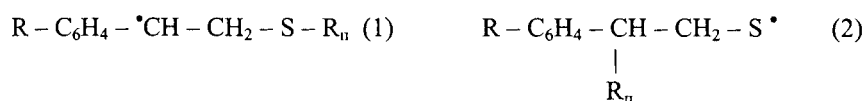
Рис. 2. Кинетика инициированной БП ($1,21 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$) полимеризации стирола при 348 К в присутствии НСС. Концентрация НСС, $\text{кмоль/м}^3 \cdot 10^3$: 1 – 0; 2 – 3,04; 3 – 6,07

(рис. 1). В тоже время оба сульфида вызывают снижение ММ синтезируемого полимера во всем интервале конверсий, тем значительнее, чем больше их концентрация, то есть проявляют свойства регулятора длины полимерной цепи. Используя полученные данные по ММ и уравнение Майо определили эффективные константы скорости реакции передачи цепи для этих соединений и их температурные зависимости. Полученные уравнения имеют вид:

$$K_{fs} = (1,21 \pm 0,02) \cdot 10^{10} \exp [- (54600 \pm 1000) / RT] \quad (\text{БСС})$$

$$K_{fs} = (5,95 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \exp [- (67200 \pm 2100) / RT] \quad (\text{НСС})$$

Сравнение исследуемых соединений как регуляторов длины полимерной цепи показывает, что их эффективность в реакции передачи цепи значительно ниже, чем у меркаптанов [1,2], и, примерно, соответствует активности дисульфидов [3]. Наличие пара-заместителей в бензольном кольце, непосредственно примыкающем к напряженному тирановому циклу, облегчает разрыв одной из С – S связей под воздействием растущего полимерного радикала. Образовавшиеся при этом новые полимерные радикалы могут иметь следующее строение концевых звеньев:



где $R - NO_2$ или Bg ; R_n – полимерный радикал.

Следует обратить внимание на структуру радикала (1), в котором активный центр, располагающийся рядом с бензольным кольцом и вступающий с ним в сопряжение, стабилизирован и его взаимодействие с мономером затрудняется. Образование таких радикалов в полимерной системе должно приводить к замедлению скорости полимеризации. Наличие сильной акцепторной группы (NO_2) в НСС способствует, вероятно, разрыву ближайшей к бензольному кольцу С – S связи [12] и накоплению радикалов, имеющих строение (1). Это приводит к снижению скорости процесса как при термической (см. рис. 1), так и при инициированной пероксидами полимеризации стирола (рис. 2). Бром обладает более слабыми электроакцепторными свойствами и оказывает существенно меньшее влияние на тирановый цикл [12], вследствие чего, по-видимому, БСС не снижает скорость термической полимеризации стирола. Радикалы, имеющие структуру (2) – (4), способны принимать участие в реакции реиницирования цепи, при этом молекула стиролсульфида будет включена в состав макромолекулы в качестве одного из звеньев.

Пероксиды, используемые в качестве инициаторов полимеризации, вступают в непосредственное взаимодействие с меркаптанами, сульфидами и дисульфидами [13], что затрудняет предсказание кинетики процесса и ММ синтезируемого полимера при их совместном присутствии. Как показали наши исследования, БСС не оказывает заметного влияния на кинетику инициированной пероксидами полимеризации стирола, в тех же условиях НСС вызывает заметное снижение скорости полимеризации, как это видно из рис. 2. Характерно, что с ростом количества НСС в полимеризационной системе при прочих равных условиях скорость процесса снижается на всех стадиях, а гель-эффект сглаживается. Когда соотношение пероксид: НСС достигает 2 : 1, гель-эффект не проявляется (см. рис. 2, кривая 3), скорость полимеризации на глубоких стадиях резко снижается. Это указывает на распад пероксида по нерадикальному механизму в присутствии сульфида, как описано в работе [13]. Образующиеся низкомолекулярные продукты не способны инициировать процесс полимеризации, что приводит к резкому снижению его ско-

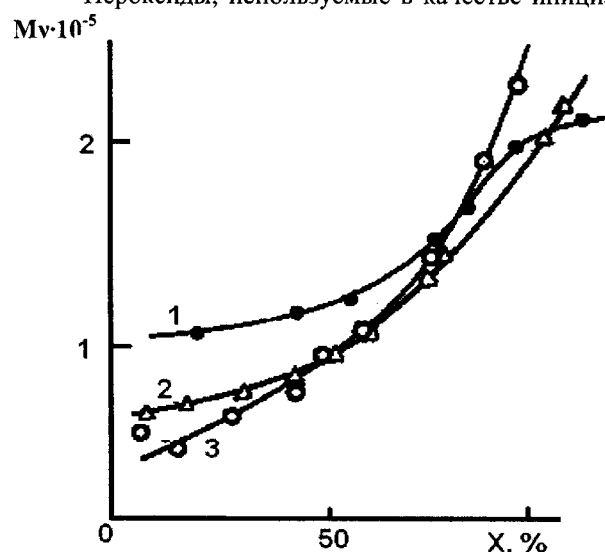


Рис. 3 Зависимость средневязкостной ММ (M_v) от конверсии мономера. Условия полимеризации и нумерация кривых соответствует рис. 2

рости по мере исчерпания пероксида. Одновременно наблюдается рост ММ синтезируемого полимера (см. рис. 3) и на глубоких стадиях она превышает ММ полимера, полученного в отсутствие сульфида. Если на начальных стадиях в присутствии НСС накапливается полимер с достаточно низкой ММ, то на средних и глубоких стадиях преобладают высокомолекулярные фракции. Такое изменение ММ должно приводить к значительному расширению ММР при завершении процесса полимеризации.

В таблице представлены экспериментальные значения средневязкостных ММ ($\bar{M}_v$) полистирола, полученного в присутствии НСС и пероксидов при конверсии мономера ~5 %-ов, а также рассчитанные по уравнению Майо среднечисленные ММ ($\bar{M}_n$) с учетом реакции передачи цепи на НСС, БП, ТБПБ и БКП [14]. При расчетах использованы значения констант скоростей роста и обрыва цепи, приведенные в работе [15]. Учитывая, что на начальных стадиях соотношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ на превышает 1,8 – 1,9, а $\bar{M}_v$ несколько меньше $\bar{M}_w$, наблюдается неплохое соответствие расчетных и экспериментальных значений ММ, которое подтверждает рассмотренный механизм реакции. Полученные данные позволяют утверждать, что представленные сульфиды являются регуляторами длины полимерной цепи в радикальной полимеризации стирола, а НСС, кроме того, проявляет свойства слабого ингибитора и позволяет в некоторой мере снижать самоускорение реакции на глубоких стадиях.

Таблица. К расчету ММ полистирола, синтезированного в присутствии пероксидов и НСС, при 5 % конверсии мономера

Т, К	$[I] \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$[HCC] \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$\bar{M}_n \cdot 10^3$, расчет	$\bar{M}_v \cdot 10^3$, эксперимент
348	12,6 БП	–	47	108
– // –	– // –	3,04	50	74
– // –	– // –	6,07	56	57
373	4,5 ТБПБ	–	141	310
– // –	– // –	4,5	126	195
393	4,5 ДКП	–	98	185
– // –	– // –	4,5	80	139
– // –	– // –	9,0	60	112

РЕЗЮМЕ

Здійснено синтез пара-бромстиролсульфіду (БСС) і пара-нітростиролсульфіду (НСС) з відповідних оксидів з тіоціанатами лужних металів. Показано, що НСС і БСС виявляють властивості регуляторів довжини полімерного ланцюга в термічній і ініційованій пероксидами полімеризації стирола, а НСС – властивості слабого інгібітору, особливо на глибоких стадіях. Це виражається в зменшенні швидкості полімеризації на стадії гел-ефекту аж до повного припинення реакції при концентраціях НСС порядку $6,0 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³. Визначено ефективні константи швидкості реакції передачі ланцюга на НСС і БСС і їхні енергетичні параметри.

SUMMARY

The synthesis of p-bromstyrene-sulfide (BSS) and p-nitrostyrene-sulfide (NSS) from the corresponding oxides with thiocyanate of alkali metals was carried out. It was revealed, that NSS and BSS show the properties of polymer chain length regylator and NSS – the properties of weech inhibitor, especially on the deep stades. Addition of NSS deereases the polymerization rate on the gel-effect stade up to complete reaction stoppage, when its concentration is near $6,0 \cdot 10^{-3}$ kmol · m⁻³. The effective constants of the rate of chain transfer on NSS and BSS and their energetical parameters were determined.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Henrice-olive G. Olive S. Fortsch. Hochpolym. 1961 Bd. 2 № 4. – S. 469-577.
- Мельниченко В. И. и др. Укр. хим. ж., 1985. – Т. 51. – № 11. – С. 1215-1219.
- Pryor A. W. Pickering T. L. J. Amer. Chem. Soc. 1962 vol. 84 № 14. – P. 2705-2711.
- Sugimura T. et al. J. Polym. Sci. 1966 p. A-1 vol. 4. – № 11. – P. 2747-2756.
- Богословский В. Д., Манушкина Ф. С. Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975. – Т. 250. – С.130-134.
- Коротнева Л. А., Белонская Г. П. Успехи химии, 1972. – Т. 41. – № 1. – С. 150-167.
- Фокин А. В., Коллешев А. Ф. Химия тиранов. – М.: Наука, 1972. – 238 с.
- Енальев В. Д. и др. Укр. хим. ж., 1981. – Т. 47. – № 7. – С. 715-720.
- Ketcham R. Shah V. P. J. Chem. Fnd Eng. Data 1966 vol. 11. – № 1. – P.106-112.
- Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. – М.: Медицина, 1971. – 312с.
- Fuchs F. Wander Werf C. A. J. Amer. Chem. Soc. 1954 vol 76. – № 8. – P.1631-1642.
- Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. – Т. 2. – М.: Химия, 1970. – 824 с.
- Pryor A.W. Bickley N. T. J. Org. Chem. 1972 vol. 37. – № 18. – P. 2885-2893.
- Мельниченко В. И. и др. Укр. хим. ж., 1991. – Т. 57. – № 1. – С.96-99.
- Hui W. Hamielec A. H. J. Appl. Polum. Sci. 1972 vol. 16. – № 3. – P.749-769.

Надійшла до редакції 03.11.2005 р.

УДК 547.21 + 544.472

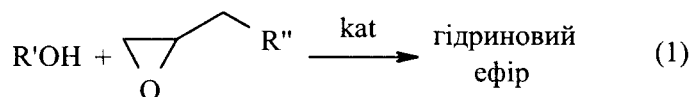
РОЛЬ ТРЕТИННИХ АМІНІВ ТА АМОНІЙОВИХ СОЛЕЙ В РЕАКЦІЇ ФЕНОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ

Ю.М. Беспалько, О.М. Швед

Епоксидні смоли є одним з найбільш поширених класів зв'язуючих сполук у виробництві різноманітних покриттів. Неймовірна варіативність епоксидних сполук дозволяє добувати полімери із різними функціональними групами, висока реакційна здатність яких використовується для синтезу клеїв, герметиків, що характеризуються високою адгезією, пластичністю, хемостійкістю [1-6].

Одним з шляхів отримання фенілгліцидилових та гліцидилкарбонових ефірів [1-8] (мономери для отримання поліепоксидів з різноманітними властивостями та широким спектром використання) є взаємодія асиметричних α – оксидів, одним з яких є епіхлоргідрин, із фенолами, карбоновими кислотами та іншими нуклеофільними реагентами ($R'OH$) з подальшим дегідрогалогенуванням.

Третинні аміни є ефективними каталізаторами фенолізу та ацидолізу α – оксидів [3-8] (реакція (1)):

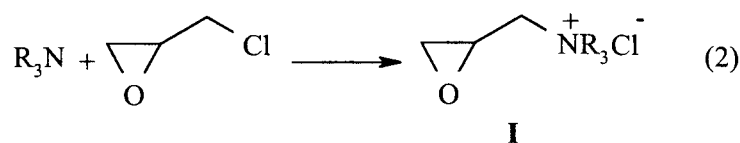


Метою даної роботи є дослідження механізму реакції (1) в присутності третинних амінів та амонійових солей.

Наявність трьох компонентів в системі (1): фенол (кислота), α – оксид та основа, в першу чергу, ставить запитання про послідовність взаємодії цих сполук між собою та про склад лабільних та стабільних продуктів, що при цьому утворюються. Взаємодія фенолів (кислот) з α – оксидами за відсутності основ є процесом достатньо повільним [7]. Значне прискорення процесу відбувається при додаванні в систему третинних амінів та амонійових солей [3-8]. Тому, необхідною є задача аналізу взаємодії α – оксидів з основами.

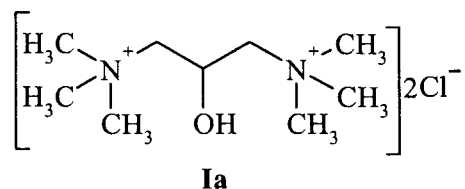
Перші згадки про можливість протікання взаємодії третинних амінів з епіхлоргідрином припадають на кінець 19 – початок 20 ст.ст. Протягом довгого часу (починаючи з кінця 19 ст. і до 60-х рр. 20 ст.) вважали, що епіхлоргідрин приєднує третинні аміни з утворенням хлористих солей четвертинних амонійових основ [9].

При взаємодії еквімолярних кількостей епіхлоргідрину і триметиламіну за стандартної температури передбачали утворення в одну стадію продукту заміщення хлору в епіхлоргідрині [9]:



Реакцію (2) проводили нагріванням у запаяній ампулі при 100 °С протягом 6 годин рівних об'ємів епіхлоргідрину і триметиламіну з утворенням хлористого триметил-2,3-епоксіпропиламонія (**I**) у вигляді в'язкого сиропу [9].

Сполуку з двома четвертинними амонійними групами наступної структури [9]:



одержували нагріванням у закритій посудині протягом 6 годин при 100 °С 2 моль триметиламіну і 1 моль епіхлоргідрину [9]. Однак утворення продуктів **I** і **Ia** в даних умовах було спростовано подальшими дослідженнями [10-17].

У 60-х рр. 20 ст. відбулася інтенсифікація інтересу до розробки даної теми, який був зумовлений тим, що цільовий продукт взаємодії третинних амінів та епіхлоргідрину — гліцидиламонійова сіль — є реагентом із широким спектром застосування у виробництві антибактеріальних препаратів, детергентів,

аніонообмінних смол та ін. [10-16]. У цей час розробляються методи отримання гліцидиламонійових солей, переважна більшість яких патентується.

Так, патентується спосіб одержання четвертинних амонійових солей формули (I) (R — алкіл, краще метил) реакцією епіхлоргідрину з третинними амінами у мольному співвідношенні 1:1 у розчині метилового спирту (концентрація епіхлоргідрину і третинного аміну складає 5-70 %) при температурі 0-60 °С (краще 0-25 °С) [10]. Ї використовують для надання катіоноактивних властивостей гідроксилвмісним сполукам як в органічних розчинниках, так і у воді за відсутності неорганічних основ чи солей. Наприклад, до суміші 20 моль епіхлоргідрину і 29,2 моль метилового спирту при 5 °С за 2 години додають 59 моль 25 % розчину триметиламіну у метиловому спирті, суміш витримують 2 тижня при 25 °С і одержують розчин I (R — метил) (вихід 92 %).

Приблизно в той же час, патентується спосіб одержання безводних сполук четвертинних амонійових епоксисполук [11]. Прямою взаємодією еквімолярних кількостей триметиламіну і епіхлоргідрину отримують гліцидилтриметиламоній хлорид (I), кристали якого після центрифугування містять 10 % триметиламіну. Кристали сушать при 35 °С/8 мм. рт. ст. протягом 6 годин, вміст триметиламіну знижується до 0,12 %. Потім додають тетрачлоретилен, масу відфільтровують при перемішуванні і знову сушать. Вміст триметиламіну зменшується до 0,02 %.

З епіхлоргідрину й триметиламіну (25 °С, 5 год.) одержують в кристалічному вигляді гліцидиламоній хлорид (I) (вихід 98 %, т. топ. 139-141 °С) [12]. Реакція найшвидше протікає в ацетоні та при значному надлишку епіхлоргідрину. З еквімолярних кількостей епіхлоргідрину й триетиламіну (25 °С, 90 год.) отримують гліцидилтриетиламоній хлорид (I) (вихід 95%). З епіхлоргідрину й триметиламіну в диметоксіетиліні (18 год., 20 °С) було синтезовано гліцидилтриметиламоній бромід (вихід 92 %, т. топ. 151-153 °С). В присутності третинного бутилового спирту або аміну гліцидиламоній хлорид перетворюється на N-(3-окси-1-пропеніл)триметиламоній хлорид.

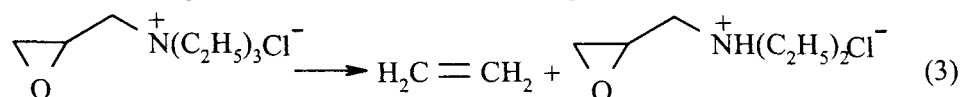
Третинний алкіламін [13], кожна з алкільних груп у якому містить 1-20 атомів вуглецю, вводять у рідкій фазі в реакцію з епіхлоргідрином чи епібромгідрином у присутності розчинника — простого насиченого ефіру C₂₋₃₂₀, диалкікетона C₃₋₃₈, алкілового ефіру алканкарбонової кислоти C₃₋₃₈ чи суміші хлороформу з 10-80 (30-70) ваг. % ациклічних насичених вуглеводнів C₅₋₃₁. Розчинник повинен містити менш ніж 2 ваг. % води. Наприклад, розчин 178 моль триметиламіну і 235 моль епіхлоргідрину в 1250 моль безводного диметоксіетану перемішують при температурі 30 °С. Кристалічний осад промивають безводним диметоксіетаном і ефіром, сушать у вакуумі при 35 °С і одержують 196 моль (вихід 95 %) гліцидилтриметиламоній хлориду (I) з температурою топлення 137-139 °С і епоксидним числом 0,63 екв/100 г (96,5 % від теоретичної кількості).

Дослідження можливості одержання адуктів третинних алкіламінів з довгими ланцюгами, наприклад, N, N-диметил- N-октадецил, N, N-диметил- N-октиламін- з епіхлоргідрином, показало [14], що довжина алкільного ланцюга істотно впливає на швидкість приєднання. Встановлено вплив надлишку епіхлоргідрину на вихід продукту реакції, при цьому для кожного третинного алкіламіну існує оптимальна величина надлишку (більш висока для третинних алкіламінів з довгим ланцюгом), проте надлишок епіхлоргідрину не впливає на склад адукту. Показано, що чим довший час реакції, тим вище вміст пропеніламонійових похідних в адукті. Присутність основ у реакційній суміші призводить до переважного утворення пропеніламонійових похідних.

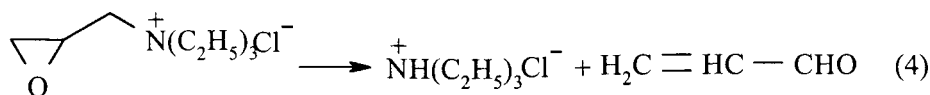
Для одержання нових поверхнево-активних речовин [15] вивчена реакція Me₂NC₁₂H₂₅ (II) і Me₂NC₁₈H₃₇, а також (HOCH₂CH₂)₂NC₁₈H₃₇ з епіхлоргідрином у різних умовах. Реакція 1-2 моль II з 1-1,2 моль епіхлоргідрину в спирті (80 °С, 5 година) чи 1 моль II з 1,2 моль епіхлоргідрину в бензолі (80 °С, 22 години) призводить до I (вихід 53-60 %).

При дослідженні [16] взаємодії третинних амінів (триетиламіну, N,N-диметиламініну (III) і N,N-диметилбензиламіну (IV)) з епіхлоргідрином, що проведена при 110 °С й мольному співвідношенні епіхлоргідрин:третинний амін 1:0,05, показано, що реакційна здатність амінів залежить від їхньої основності. За протіканням реакції можна слідкувати за зниженням концентрації епіхлоргідрину і зміною температури кипіння суміші. Так, через 10 годин реакції з III істотної зміни температури кипіння не спостерігалось, при взаємодії триетиламіну температура зростала на 10 °С, а з IV на 30 °С [16].

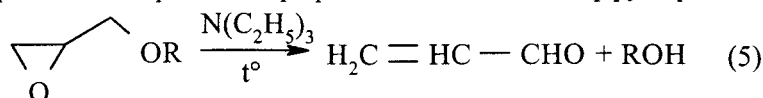
Якщо сполука I містить β-атом водню, то при її нагріванні можливий розпад за Гофманом. При розщеплення I (R — етил) продуктами є диетил-(2,3-епоксипропил)амоній хлорид і етилен [16]:



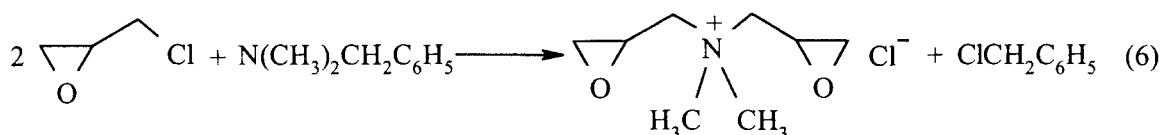
Іншим можливим напрямком розпаду I є ізомеризація епоксигрупи з утворенням акролеїну:



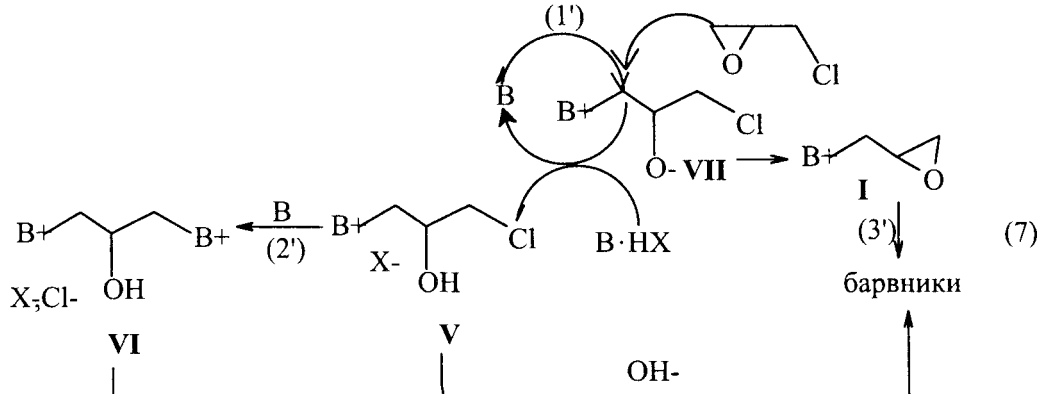
Аналогічний розпад спостерігається при реакції гліцидилового ефіру з третинними амінами:



Ще одним можливим напрямком розпаду є реакція трансалкілювання. Під час протікання реакції з IV продуктами трансалкілювання є бензилхлорид [16]:

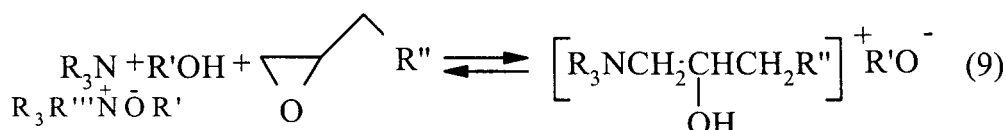
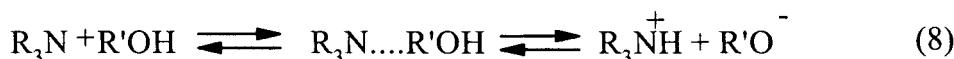


Вивчення взаємодії епіхлоргідрину з піридинами дозволило одержати й ідентифікувати ряд стабільних циклімонійових похідних і бісциклімонійових похідних [17]. При цьому було зроблене припущення, що реакція протікає за циклічним механізмом, першим актом якого є нуклеофільне розкриття оксиранового циклу каталітичною кількістю вільної основи (B):



Бетаїн VII, що утворюється за умови неможливості його стабілізації в середовищі протонуванням, безпосередньо чи через проміжний оксиран I перетворюється в барвник (маршрут 3'). У присутності солі B-HX бетаїн VII стабілізується як соль хлоргідрину V. При цьому звільняється основа B, що у надлишку епіхлоргідрину продовжує ланцюг (маршрут 1') аж до повної конверсії епіхлоргідрину і солі B-HX у хлоргідрин V, а за відсутності епіхлоргідрину кватернізується хлоргідрином V до солі бісциклімонію VI (маршрут 2'). Очевидно, що найбільш швидким процесом (без врахування звичайно протонування) є реакція B + епіхлоргідрин $\rightarrow$ VII, і саме це дозволяє, змінюючи середовище і стехіометрію, практично кількісно направляти реакцію по кожному з трьох маршрутів.

Для пояснення прискорюючої дії амінів у реакції фенолізу та ацидолізу α -оксидів запропоновані два механізми каталізу, в яких амін є основою (загальноосновний каталіз — реакція (8) [3,5]) або нуклеофілом (тримолекулярна [6,18,19] або постадійна [7,8] взаємодія основи, кислоти й α -оксиду — нуклеофільний каталіз — реакція (9)):



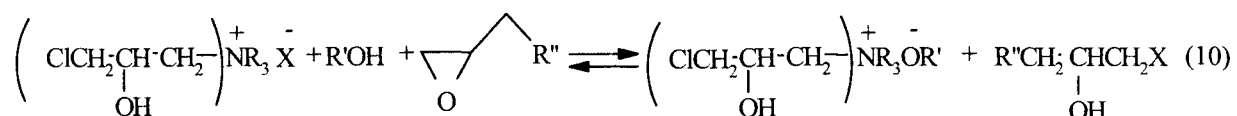
Каталітична активність третинних амінів й тетраалкіламонійових галогенідів відрізняється в незначній мірі [7,18], в той час як основність вказаних амінів на 17-20 порядків вища, ніж відповідних амонійових солей. Це дозволяє передбачити, що каталізатори даних класів діють за одним механізмом [7,8], з утворенням в швидкій стадії, як амінами, так й тетраалкіламонійовими солями деякої проміжної сполуки, яка далі в лімітуючій стадії призводить до продукту реакції. Аналіз запропонованих схем механізму ката-

лізу реакції (1) [3,5,6,8,18-21] вказує, що такою проміжною сполукою є, ймовірно, сіль типу, де R''' — $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2R''$ (вихідна основа — амін) або R''' — R (вихідна основа — амонійова сіль), процес утворення якої (сполука V) моделює маршрут 1', а маршрути 2' і 3' — механізм побічних реакцій, що можуть мати місце в реакційній системі.

Підтвердженням даної гіпотези може бути використання в якості вихідного каталізатору реакції (1) амонійової солі, що отримана з α – оксиду й триалкіламоній галогеніду, яка при взаємодії з фенолом або кислотою дає сіль типу $R_3R'''N^+O.R^-$

(3-Хлор-2-гідроксипропіл)триметиламоній хлорид (кристалічна речовина з т.топл. 187-189 °С) було отримано реакцією триметиламоній гідрохлориду з епіхлоргідриним [22]. Чистота продукту підтверджена спектрами ПМР, які записані на спектрометрі «Джеміні – 200» фірми «Varian», частота 200МГц. Розчинник — CDCl_3 .

Каталітична активність (3 –хлор – 2 – гідроксипропіл)триметиламоній хлориду була досліджена в реакції α – оксиду — епіхлоргідрину з 4-динітрофенолом ($R'\text{OH}$). Дана амонійова сіль на першій стадії утворює фенолят згідно схеми:



4-Нітрофенол кип'ятили в толуолі й пропускали гарячий розчин крізь через нагрітий оксид алюмінію (т.топл. 114-114,5 °С)[23].

Епіхлоргідрин промивали водним розчином луку, водою, сушили безводним сульфатом натрію й двічі переганяли. Відбирали фракцію з т.кип. 116-116,5 °С [6].

Реакцію фенолу проводили в надлишку епіхлоргідрину (молярне співвідношення реагентів ~1:63), тобто епіхлоргідрин є одночасно і субстратом, і розчинником. Точність термостатування $\pm 0,1$ °С. За ходом реакції слідували за зміною змісту кислотного реагенту в пробах, які відбирали з реакційної колби через необхідні проміжки часу. Концентрацію кислотного реагенту визначали потенціометричним титруванням 0,1 М розчину NaOH в розчині ізопропиловий спирт – вода (1:1 за об'ємом).

Кінетичні залежності 4 – нітрофенолу ($a = 0,200$ моль/л) з епіхлоргідриним ($s = 12,6$ моль/л) в присутності (3-хлор-2-гідроксипропіл)триметиламоній хлориду ($b = 0,00100$ - $0,00300$ моль/л) в координатах концентрація нуклеофілу (C) від часу (t) мають вигляд прямих (рис.1) ($r = 0,997 \div 0,999$), що в умовах надлишку епіхлоргідрину вказує на псевдонульовий порядок реакції й нульовий порядок реакції за кислотним реагентом.

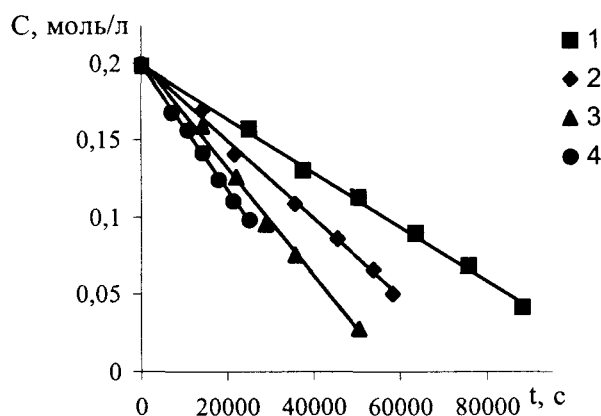


Рис. 1. Кінетичні криві реакції 4-нітрофенолу ($a = 0,200$ моль/л) з епіхлоргідриним ($s = 12,6$ моль/л) в присутності каталізатору (3-хлор-2-гідроксипропіл)триметиламоній хлориду ($b = 0,00300$ (1); $0,00223$ (2); $0,00167$ (3); $0,00100$ (4) моль/л), 80 °С

Аналіз літературних даних вказує, що порядок реакції за α – оксидом незалежно від його структури — перший [2-6,18,19]. У відповідності з встановленим порядком реакції (загальний — перший, за кислотним реагентом — нульовий) спостерігаємо константи швидкості розраховували за рівнянням:

$$k = [a - (a-x)]/(st), \quad (11)$$

де k — спостерігаєма константа швидкості реакції (с^{-1}), a і $(a-x)$ — вихідна і поточна концентрації кислотного реагенту, відповідно, моль/л, s — концентрація епіхлоргідрину, моль/л, t — час, с.

Порядок реакції за каталізатором було встановлено при варіюванні концентрації (3-хлор-2-гідроксипропіл)триметиламоній хлориду (b , моль/л) при 80 °С (табл.1).

Таблиця 1. Спостерегаємі (k) та каталітичні (k_k) константи швидкості реакції 2,4-нітрофенолу ($a = 0,200$ моль/л) з епіхлоргідрином ($s = 12,6$ моль/л) при різних концентраціях (3-хлор-2-гідроксипропіл)триметиламоній хлориду, (b), 80 °С

b , моль/л	$k \cdot 10^7$, с ⁻¹	$k_k \cdot 10^4$, л/моль · с ⁻¹
0,00300	$3,24 \pm 0,04$	$0,860 \pm 0,070$
0,00233	$2,60 \pm 0,10$	
0,00167	$1,95 \pm 0,06$	
0,00100	$1,56 \pm 0,006$	

Обробка даних табл.1 за рівнянням:

$$k = k_0 + k_k b, \quad (12)$$

де k_0 — константа швидкості некаталітичної реакції, с⁻¹, k_k — константа швидкості каталітичної реакції, л/моль · с⁻¹, дає прямолінійну залежність з задовільним коефіцієнтом кореляції ($r = 0,994$), що вказує на сталий порядок реакції за каталізатором, який дорівнює одиниці.

Розрахована за рівнянням (12) константа швидкості некаталітичного потоку реакції ($k_0 \sim 10^{-9}$) дуже мала в порівнянні з константою швидкості каталітичного потоку, тому можна припустити, що:

$$k = k_k b. \quad (13)$$

Порівняння константи швидкості (k_k) реакції 4 – нітрофенолу з епіхлоргідрином в присутності (3 – хлор – 2 – гідроксипропіл)триметиламоній хлориду як каталізатору при 80 °С (табл. 1) з літературними даними (табл. 2), показує, що каталітична активність (3 –хлор – 2 – гідроксипропіл)триметиламоній хлориду співрозмірна з каталітичною активністю третинних амінів, й в середньому в 1,5-2 рази менша, ніж у четвертинних амонієвих солей.

Таблиця 2. Каталітичні константи швидкості 2-нітрофенолу з епіхлоргідрином при каталізі третинними амінами и четвертинним амонієвими солями, 80 °С

Каталізатор	$k_k \cdot 10^4$, л/моль · с ⁻¹
Et ₄ N ⁺ Br	$1,51 \pm 0,03$ [7]
Pr ₄ N ⁺ Br	$1,14 \pm 0,12$ [7]
Et ₃ N	0,914 (в розчині диметилсульфоксиду) ^{a)}

^{a)} — k_k отримана Швед О.М. разом з Калафат О.О.

Отриманий результат узгоджується з припущенням про утворення в реакції (1) триалкіламіном проміжної амонієвої солі $R_3R''NOR'$. Дещо більша каталітична активність тетраалкіламонієвої солі R_4NX в порівнянні з (3 –хлор – 2 – гідроксипропіл)триметиламоній хлоридом, ймовірно, зумовлена стеричними факторами в останній.

Таким чином, отримані дані підтверджують, що першою стадією реакції фенолів з α -оксидами в присутності органічних основ є утворення солі V [17] при взаємодії α -оксиду з основою. В умовах наведеного експерименту такою сіллю є вихідна амонієва сіль — (3 –хлор – 2 – гідроксипропіл)триметиламоній хлорид, яка каталізує розкриття оксиранового циклу за схемою (10).

РЕЗЮМЕ

Для объяснения каталитической активности триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей в реакциях нуклеофильных реагентов с α -оксидами, было изучено современное состояние и экспериментальные результаты реакций эпихлоргидрина с третичными аминами. С целью изучения механизма реакции проведены исследования кинетики каталитического фенолиза эпихлоргидрина. В качестве катализатора использован (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорид, полученный в реакции триметиламмоний хлорида с эпихлоргидрином.

SUMMARY

To explain the catalytic activity of trialkylamines and tetraalkylammonium salts in reactions of nucleophilic reagents with α -oxides, present status and experimental results of the reactions of epichlorohydrin with tertiary amines are summarized. To study the mechanism of reaction the kinetics of catalytic phenolysis of epichlorohydrin has been investigated. (3-Chloro-2-

hydroxypropyl)trimethylammonium chloride has been used as a catalyst, the last one has been obtained by the interaction between trimethylammonium chloride and epichlorohydrin.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Socek M.D. Kinetic modeling of the crosslinking reaction of cycloaliphatic epoxides with carboxyl functionalized acrylic resins: Hammett treatment of cycloaliphatic epoxides / M.D. Socek, O.L. Abu – Shanab, C.D. Anderson and etc. // *Macromol. Chem. Phys.* – 1998. - № 199. – P.1035 – 1042.
2. Bukowska A. A highly regioselective catalyst of epichlorohydrin acidolysis / A. Bukowska and W. Bukowski // *J.Chem. Technol. Biotechnol.* – 1998. – № 73 – P. 341-344.
3. Голубок Ю.О. Простые галогенированные эфиры XIV. Кинетика взаимодействия замещенных фенолов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном / Ю.О.Голубок, К.А. Вьюнов, О.А. Позолкова и др. // *Журнал органической химии.* – 1979. – Т.15, № 10. – С. 2106-2112.
4. Сорокин М.Ф. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами / М.Ф.Сорокин, Э.Л.Гершанова // *Кинетика и катализ.* – 1967. – Т.8, № 3. – С. 512-519.
5. Голубок Ю.О. Простые галогенированные эфиры XV. Кинетика каталитической реакции *n*-метоксифенола с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном / Ю.О.Голубок, К.А. Вьюнов, О.А. Позолкова и др. // *Журнал органической химии.* – 1980 – Т.16, № 2. – С. 327-331.
6. Шологон И.М. Кинетика и механизм реакций замещенных α – окисей с карбоновыми кислотами. I. Катализ реакций эпихлоргидрина с 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой галогенидами тетраалкиламмония / И.М.Шологон, М.С. Клебанов, В.А. Алдошин // *Кинетика и катализ.* – 1982. – Т.23, № 4. – С. 841-846.
7. Перепічка І.В. Феноліз епіхлоргідрину в умовах каталізу органічними основами: Автореф. дис. ... канд. хім. наук – Донецьк, 2001. – 19 с.
8. Usachov Valentine V. Acidolysis of epichlorohydrin by acetic acid in the presence of tetraethylammonium bromide. / Valentine V. Usachov, Elena N. Shved // *Mendeleev Commun.* – 2002. – P. 113-114.
9. Burness D.M. Anomalous reaction of epichlorohydrin with trimethylamine / D.M. Burness // *J. Organ. Chem.* – 1964. – № 7. – P. 1862-1864.
10. Dougty J.B. Process for making quaternary amines of epichlorohydrin / J.B. Dougty, R.E. Klem // *Patent USA*, № 406673. – 3 p.
11. Leneuf A. Procède de preparation des composes epoxy ammonium quaternaires. / A. Leneuf // *Patent France*, № 2125798. – 5 p.
12. McClure J.D. Glycidyltrimethylammonium chloride and related compounds / J.D. McClure // *J. Organ. Chem.* – 1970. – № 6. – P. 2059-2061.
13. Werkwijze ter bereiding van een glycidultrialkylammoniumhalogenide // *Octrooiraad Nederland*, № 6514023. – 7 p.
14. Bielowski P. Reakcja treciorzedowych dlugolancuchowych amin alifatycznych z epichlorohydryna / P. Bielowski, Z. Dutkiewicz, M. Sosada // *Polimery – tworzywa wielkocząsteczkowe.* – 1982. – № 8. – P. 294-297.
15. Ogata Yuzury. Reaction trialkylamines and epichlorohydrin / Ogata Yuzury // *J.Pharm. Soc. Jap.* – 1973. – № 10. – P.1342-1348.
16. Keen J.L. Quaternary ammonium compounds / J.L. Keen, L.F. Elmquist // *Patent USA*, № 3510246. – 3 p.
17. Гаркуша-Божко В.С. О реакции пиридинов с эпихлоргидрином / В.С. Гаркуша-Божко, О.П. Швайка // *Химия гетероциклических соединений.* – 1990. – №4. – С. 507-510.
18. Шве́ц В.Ф. Кинетика и механизм реакции оксиэтилирования терефталевой кислоты при катализе основаниями / В.Ф. Шве́ц, А.В. Ромашкин // *Кинетика и катализ.* – 1972 – Т.13, № 4. – С. 885-891.
19. Шве́ц В.Ф. Кинетика и механизм реакции окиси этилена с терефталевой кислоты при катализе галогенидами тетраалкиламмония / В.Ф. Шве́ц, А.В. Ромашкин, В.В Юдина // *Кинетика и катализ*, 1973. – Т.14, № 4. – С. 928-932.
20. Клебанов М.С. Кинетика и механизм реакции замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами II. О механизме реакции глицидиламинов с карбоновыми кислотами / М.С. Клебанов, Ф.Ю. Кирьязов, И.М. Шологон // *Кинетика и катализ.* – 1984. – Т.25, № 4. – С. 1004-1006.
21. Маслюк А.Ф. Взаимодействие метакриловой кислоты с эпихлоргидрином при катализе третичными аминами / А.Ф.Маслюк, Г.К. Березницкий, В.К. Грищенко и др. // *Украинский химический журнал.* – 1984. – Т. 50, №1. – С.92-97.
22. Reimschuessel Herbert K. Method of manufacturing anhydrous N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)trialkylammonium salts / Herbert K Reimschuessel., Michael A. Kocur // *US Patent* 4594452, 1986-06-10, 3 pp.
23. Краткая химическая энциклопедия // Ред. кол. И.Л. Кнунянц (отв. ред) и др. – М.: «Советская энциклопедия», 1963. – Т.1. – 1262 с., Т.2. – 1112 с., Т.3. – 1184 с.

Надійшла до редакції 20.10.2005 р.

УДК 631.878:620.179.16

МОДИФИКАЦИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЬВО- И ГУМАТ-ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ПРИРОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Ю.Н. Зубкова, Л.Г. Шаранина, М.З. Плевако

Ранее были разработаны оптимальные методики получения из природного сырья – бурого угля (БУ) ростстимулирующих препаратов: фульвокислот (ФК), гуминовых кислот (ГК) и их производных – фульватов и гуматов аммония (ФА и ГА) [1,2]. С целью интенсификации процессов извлечения и повышения выхода этих препаратов было изучено воздействие ультразвуковых колебаний (УЗК) на их экстракцию из природного сырья – БУ, верхового торфа (Верх. Т).

Экстракцию проводили в цилиндрическом реакторе, в который загружали природное сырье, воду или раствор аммиака. Систему сырье-экстрагент подвергали воздействию энергии ультразвукового излучения с частотой 40-44 кГц на аппарате УЗОН – 1-У-42. Колебательные движения в системе возбуждаются вибратором, питающимся от сети напряжения $U=380$ В. Колебания передаются мембране в днище реактора и от нее поступают в экстракционную систему. Процесс экстракции проводили в течение 5 мин. поэтапно – 1, 2, 2 мин. с перерывами по 10 минут между включениями УЗ-аппарата. При этом происходил разогрев реакционной массы до 32-56°C. Результаты воздействия ультразвуковых колебаний на выход фульво- и гуминовых препаратов приведены в табл.1.

Влияние ультразвука на химические и физико-химические процессы, протекающие в дисперсных средах, связано с образованием в них при прохождении акустической волны кавитационных пузырьков и других физических эффектов [1-3]. Напряжение возникающего при этом электрического поля оценивают 10^8 - 10^{11} В/м, развивающуюся температуру – 10^4 К и давление до 10^3 МПа. На поверхности кавитационных пузырьков образуется двойной электрический слой, при его расщеплении возникает нескомпенсированный электрический заряд, величина которого зависит от радиуса шейки образующегося пузырька, дзета-потенциала, частоты и амплитуды акустических колебаний, электропроводности жидкости. При ультразвуковой обработке торфа, бурых углей для содержащихся в них высокомолекулярных гуминовых веществ важна не только кавитация, связанные с нею ударные волны и кумулятивные струи, но и возникающие механические силы, расщепляющие макромолекулы на более низкомолекулярные фрагменты – фульво- и гуминовые кислоты.

Таблица 1.

Извлечение фульво- и гуминовых препаратов из бурого угля, торфа при ультразвуковом излучении

№ п/п	Природное сырье	Дисперсионная среда	Соотношение фаз: твердая : жидкость	Условия процесса обработки		Препараты	
				продолжительность, мин	температура, °С	выход, %	концентрация, %
1.	Землистый бурый уголь	Вода	1 : 3	5	32; 36	ФК; 3,0	0,72
2.	Землистый бурый уголь	Аммиак 10%	1 : 3	5	48; 56	ГА; 52,7	23,0
3.	Верховой торф	Вода	1 : 3	5	30; 32	ФК; 6,0	0,43

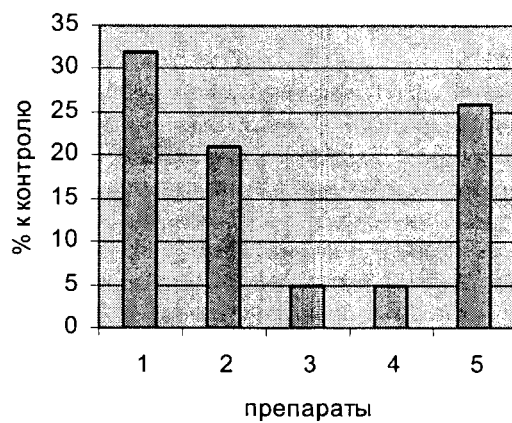
Из сопоставления данных (табл.1) очевидно, что при УЗ-обработке извлечение гуминовых препаратов в 2,5-7,0 раз выше, по сравнению с ранее применявшимися методиками. Продолжительность экстракции сокращается в десятки раз.

Известно, что биологическая активность препаратов зависит от сочетания множества факторов. Для оценки ростстимулирующей активности препаратов, полученных при ультразвуковой обработке, нами определены энергия прорастания и всхожесть семян томатов – сорт Волгоградский 5/95. С этой целью проводили предпосевное замачивание семян томатов в растворах фульватов аммония бурого угля и верхового торфа (ФА-БУ и ФА-Верх.Т.). Они были получены из соответствующих фульвокислот (табл.1) при нейтрализации аммиаком до pH 6-7. Результаты испытаний представлены в табл.2 и рис.1-3.

Наибольшая энергия прорастания 32% к контролю присуща семенам, обработанным фульватом аммония бурого угля ($C_{ФА-БУ} 1 \cdot 10^{-4}\%$), №№1, 6 табл.2, и этот показатель на 27% выше, чем для семян, обработанных ФА-Верх.Т.

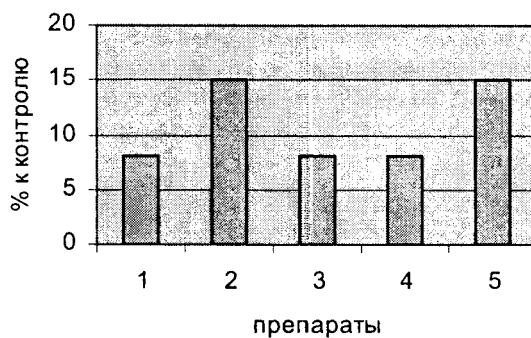
Энергия прорастания семян томатов
Волгоградский 5/95 на 3 сутки

1



Всхожесть семян томатов
Волгоградский 5/95 на 5 сутки

2



Всхожесть семян томатов
Волгоградский 5/95 на 7 сутки

3

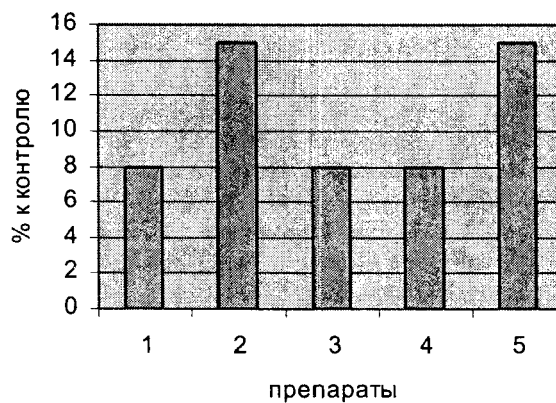


Рис. 1, 2, 3. Энергия прорастания и всхожести семян томатов в зависимости от их природы и концентрации препаратов: 1. – ФА-БУ, $10^{-4}\%$; 2. – ФА-БУ, $10^{-5}\%$; 3. – ФА-Верх. торфа, $10^{-5}\%$; 4. ФА-Верх. торфа, $10^{-5}\%$; 5. – ГА-БУ, $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Таблиця 2.

Енергія проростання і всхожість насіння томатів Волгоградський 5/95 в залежності від концентрації препаратів

№ п/п	Препарат; концентрация, %	Энергия прораста- ния		Всхожесть			
		Через 3 суток		Через 5 суток		Через 7 суток	
		%	% к К	%	% к К	%	% к К
1.	Фульват аммо- ния бурого угля 10^{-4}	75,8	+32	81,8	+8	84,8	+8
2.		10^{-5}	69,7	+21	87,9	+16	90,9
	Фульват аммо- ния верхового торфа						
3.		10^{-4}	60,6	+5	81,8	+8	84,8
4.	10^{-5}	60,6	+5	81,8	+8	84,8	+8
	Гумат аммония бурого угля 10^{-5}						
5.		10^{-5}	72,7	+26	87,9	+16	90,9
6.	Контроль (вода)	57,6	—	75,8	—	78,8	—

Енергія проростання насіння (% к К), оброблених розчином ФА-БУ, порівнюється з аналогічним показателем, отримуваним при обробці розчином ГА-БУ ($C_{\text{ГА-БУ}} = 1 \cdot 10^{-5}\%$, табл.2). Енергія проростання насіння томатів, оброблених ФА-Верх.Т., становить 5% к контролю і на 21% менше порівняно з показателями, отриманими при обробці ГА-БУ (табл.2; рис.1: порівняти препарати 3, 4 з 5).

Всхожість на 5-й і 7-й дні насіння томатів, оброблених розчинами ФА-БУ і ГА-БУ практично ідентична (табл.2) і становить +16 і +15% к контролю (також см. рис. 2, 3: препарати 2, 5). Ефекти збільшення всхожості насіння, оброблених розчинами ФА-Верх. Т. концентрацій 10^{-4} і $10^{-5}\%$, однакові (+8% к К.) і ідентичні з впливом розчину ФА-БУ (табл. 2; рис. 2, 3: препарати 3, 4 і 1). І, що дуже цікаво, цей результат майже в два рази нижче, ніж при дії розчинів ФА-БУ концентрацій $1 \cdot 10^{-5}\%$ і ГА-БУ (табл. 2; рис. 2, 3: препарати 2 і 5).

Аналіз отриманих даних по впливу ультразвукового випромінювання на процеси виділення фульво- і гуматних речовин з бурого угля, верхового торфу і аналіз даних по енергії проростання і всхожості насіння томатів сорту Волгоградський 5/95 дозволяє зробити певні висновки.

1. Ефективність виділення фульвопродуктів з бурого угля і верхового торфу за модифікованим способом з використанням УЗ-активації в десятки разів перевищує результати, отримані традиційним методом.

2. Фульвати аммонія, отримані нейтралізацією фульвокислот аміаком, виділених, в свою чергу, в процесі екстракції водою при впливі ультразвукових коливань з бурого угля, верхового торфу, мають позитивну ростостимулюючу активність.

3. Енергія проростання насіння томатів, оброблених фульватами аммонія бурого угля, вище, ніж при застосуванні гуматів аммонія бурого угля, виділяються традиційним способом – обробкою аміаком.

Застосування УЗ-активації для виділення ростостимулюючих препаратів з природного органічного сировини рослинного походження дозволяє вирішувати питання мінімізації і комплексного використання природних ресурсів.

РЕЗЮМЕ

Ультразвукова обробка дисперсій торфу, бурого вугілля обумовлює високу ступінь виділення в розчин фульво- та гумінових препаратів. Модифіковані препарати зберігають ростостимулюючу активність.

SUMMARY

The ultrasound treatment of dispersions of peat, brown coal causes high degree of extraction to solution of fulvic and humic substances. These preparations preserve the stimulation of growth activity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии. – М.: Высш. школа, 1984. – 272 с.
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценции. – М.: Высш. школа, 1986. – 278 с.
3. А.С. №1404501, МКС С 05 F 11/02. Бюл. 23. Опубл. 23.06.88.

Надійшла до редакції 02.09.2005 р.

УДК 547.992 : 631.8

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМАТОВ АММОНИЯ ИЗ РАЗЛИЧНОГО СЫРЬЯ

А.Л. Антонова, В.Л. Басенкова, А.В. Бутюгин, М.З. Плевако, И.А. Рыктор, Н.Б. Узденников

Изучение гуминовых веществ и водорастворимых гуматов из различных природных источников – почв, вод, сапропелей, торфов, бурых и окисленных каменных углей – применительно к сельскому хозяйству ведется отечественными учеными уже более 50 лет [1-27]. За эти годы были выяснены многие вопросы по механизмам биологического и биохимического воздействия гуматов на растения [2-4,6,9,12,15-17,21-27]. Что же касается физико-химических свойств гуматов, то здесь еще много незавершенных исследований и противоречий. Независимо от источника происхождения общими признаются следующие свойства гуматов: растворимость в щелочных реагентах, наличие различных кислородсодержащих групп, наличие хромофорных групп, систем полисопряжения, алифатических и ароматических структур [3-10, 12, 15-17, 23,24,27-29]. Но некоторыми ведущими учеными до сих пор ставится под сомнение существование фульвокислот и соответствие извлекаемых гуматов нативным гуматам в исходном материале [27]. Было также установлено, что гуминовые кислоты, извлекаемые различными щелочными реагентами, отличаются по функциональному составу кислородсодержащих групп [4,30]. Но эти исследования не получили своего развития. Нами было установлено, что гуминовые кислоты, осаждаемые различными минеральными кислотами (соляной, серной и фосфорной), отличаются по относительным молекулярным массам [31]. Исследования последних лет [27,32,33] ставят под сомнение ранее установленный факт различия биоактивности гуматов, выделенных из различных источников сырья, от концентрации их в растворах [3,4,34]. Кроме того, установлено, что свойства гуматов зависят и от способов их извлечения, вида физического и физико-химического воздействия на гуматсодержащее сырье [35-40]. Все вышеизложенное свидетельствует о том, что проводить сравнение свойств гуматов, выделенных из различного сырья с применением различных реагентов и способов извлечения, не совсем корректно.

Цель нашей работы – изучить гуматы аммония, выделенные из различного сырья – чернозема, биогумуса (вермикомпоста), торфов, бурого угля – одним и тем же способом.

Гуматы аммония извлекали из вышеуказанных источников сырья при одинаковых условиях: дисперсность сырья 0-2,5 мм, концентрация аммиачной воды – 0,5%, скорость перемешивания – 150 об/мин, время перемешивания – 180 минут. После этого все суспензии, кроме суспензии чернозема, отстаивали в течение 3-х суток, а затем центрифугировали в течение 20 минут при 2500 об/мин. Так как в черноземе большое количество силикатных и глинистых компонентов, то получающаяся суспензия отличается большой устойчивостью. Поэтому суспензию чернозема отстаивали в течение 12 суток, а затем центрифугировали 60 минут при 2500 об/мин. После этого раствор черноземных гуматов аммония, согласно известной методике [4], охлаждали в течение 3 часов до + 5 °С для выпадения силикатов. Затем раствор центрифугировали в течение 5 минут для отделения осадка силикатов.

Определяли концентрацию гуматов аммония гравиметрическим методом и готовили рабочие растворы гуматов с концентрацией 10 мг/л. На фотоколориметре КФК-2М снимали оптическую плотность этих растворов в диапазоне длин волн от 315 до 670 нм. Результаты представлены в таблице 1. Для торфов и углей можно отметить зависимость оптической плотности от исходной концентрации.

Таблица 1

Характеристика гуматов		Оптическая плотность D (E) при длинах волн, нм							
Источник	C _{исх.} , г/л	315	364	400	440	490	540	590	670
Чернозем обыкновенный лесной	0,78	0,268	0,160	0,065	0,044	0,040	0,027	0,017	0,013
Биогумус (вермикомпост КРС)	3,97	0,228	0,143	0,080	0,047	0,043	0,030	0,020	0,015
Торф низинный	14,3	0,312	0,210	0,125	0,083	0,071	0,054	0,038	0,025
Торф верховой	18,6	0,538	0,370	0,222	0,148	0,120	0,080	0,058	0,035
Бурый уголь 1	28,8	0,830	0,618	0,378	0,266	0,220	0,152	0,112	0,067
Бурый уголь 2	10,3	0,638	0,499	0,318	0,222	0,185	0,132	0,099	0,062
ГК из БУ-1 + H ₂ O ₂ (окисленный ГК)	23,8	0,560	0,418	0,282	0,204	0,177	0,130	0,100	0,067

На рисунке 1 представлены спектры гуматов аммония.

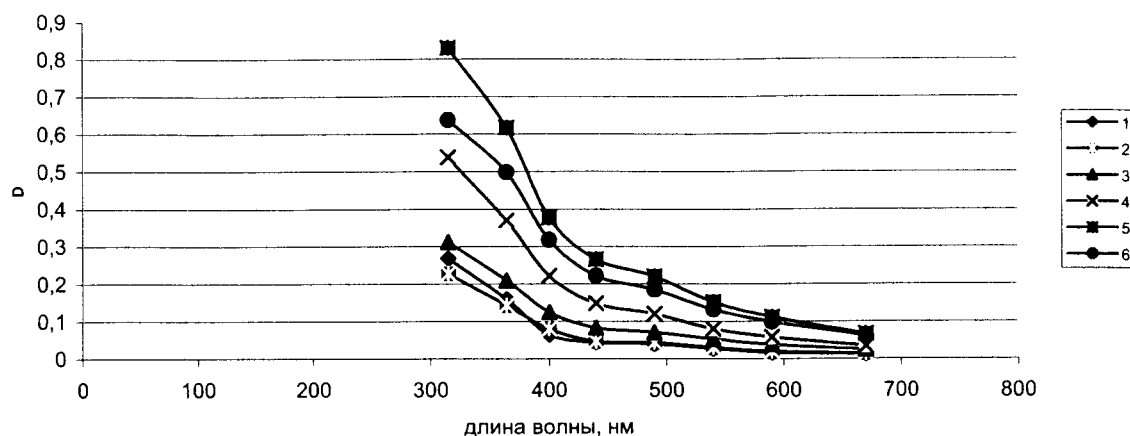


Рис. 1. Фотоколориметрический спектр гуматов аммония: 1 – биогумуса (вермикомпоста), 2 – чернозема, 3 – торфа низинного, 4- торфа верхового, 5 – окисленного бурого угля, 6 – исходного бурого угля

Следует отметить практически идентичный характер всех спектров при закономерном возрастании оптической плотности в ряду биогумус -чернозем -торф низинный -торф верховой -бурый уголь. По отношению оптической плотности при 465 нм к оптической плотности при 670 нм было оценено соотношение алифатических структур в гуматах аммония: наблюдается постепенное увеличение ароматических структур в ряду от биогумуса до бурого угля.

Суммарное содержание кислородсодержащих функциональных групп определяли методом потенциометрического титрования рабочих растворов гуматов аммония с одинаковой концентрацией. Щелочные растворы гуматов оттитровывали 0,01н соляной кислотой на иономере И-130. Полученные потенциометрические кривые (рисунок 2) показывают увеличение количества кислородсодержащих групп в ряду уголь-торф-биогумус- чернозем.

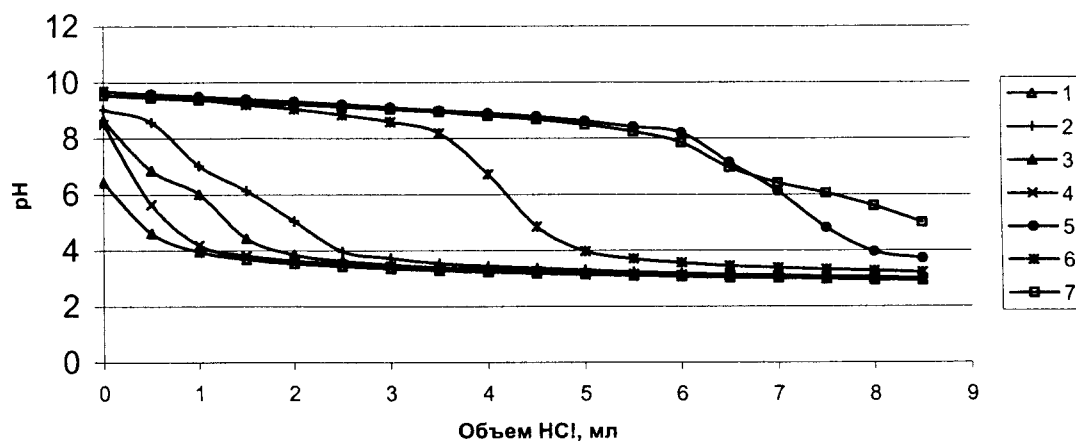


Рис. 2. Потенциометрические кривые титрования растворов гуматов аммония: 1 – бурого угля; 2 –окисленного бурого угля; 3 – торфа низинного, 4- торфа верхового, 5 – чернозема; 6 – биогумуса (вермикомпоста), 7-окисленного бурого угля (ГК угля+H₂O₂)

Для подтверждения правильности такого вывода было проведено потенциометрическое титрование буроугольных гуматов аммония, окисленных перекисью водорода при комнатной температуре. Потенциометрическая кривая (7) окисленных буроугольных гуматов аммония почти совпала с потенциометрической кривой (5) гуматов чернозема. Оптическая плотность растворов окисленных буроугольных гуматов также уменьшилась на 45% (табл. 1).

Из гуматов торфов и бурых углей были выделены фульвокислоты. Гуматы обрабатывали серной кислотой до pH=2. После выделения гуминовых кислот проводили центрифугирование с целью отделение гуминовых кислот от растворимых в серной кислоте фульвокислот. Растворы фульвокислот пропускали через колонку с анионообменной смолой АН-17 в ОН-форме, на которой происходила их адсорбция.

Затем колонку промывали дистиллированной водой от сульфат-ионов. Чистые фульвокислоты вымывали из колонки аммиачной водой. Гравиметрическим методом определяли концентрацию фульватов аммония. Готовили растворы фульватов аммония с концентрацией 1г/л и на ФЭКе снимали спектр (в дмапа-зоне от 315 нм до 670 нм, длина кюветы – 5 см). На рисунке 3 представлены спектры фульватов аммония торфов и бурого угля.

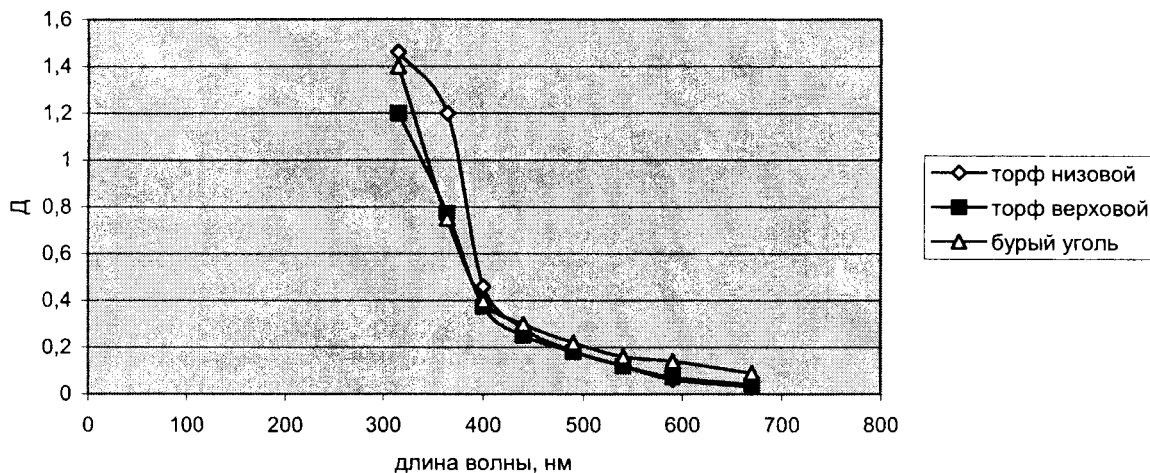


Рис.3. Фотоколориметрический спектр фульватов аммония

Как видно из рис.3, спектры фульватов аммония торфов и бурого угля во многом идентичны. При этом, фульваты низинного торфа ближе к фульватам бурого угля, что видно в области максимальной чувствительности (315-364 нм). Это вполне закономерно, так как в ряду метаморфизма торфов низинный торф более старый. Тем не менее, явно видно, что в фульватах аммония низинного торфа присутствуют какие-то компоненты, повышающие его оптическую плотность в области высокой чувствительности (340 нм).

Наряду с этим были проведены опыты по сравнению биологической активности гуматов аммония, выделенных из различного сырья, на зерновых и овощных культурах. На зерновых культурах – пшенице и ячмене – определяли влияние гуматов на изменение сырой и сухой биомассы при выращивании на водных растворах. Результаты биоактивности 10^{-4} – $10^{-5}\%$ -ных растворов гуматов аммония на пшенице и ячмене в различные периоды года представлены на рисунках 4-7.

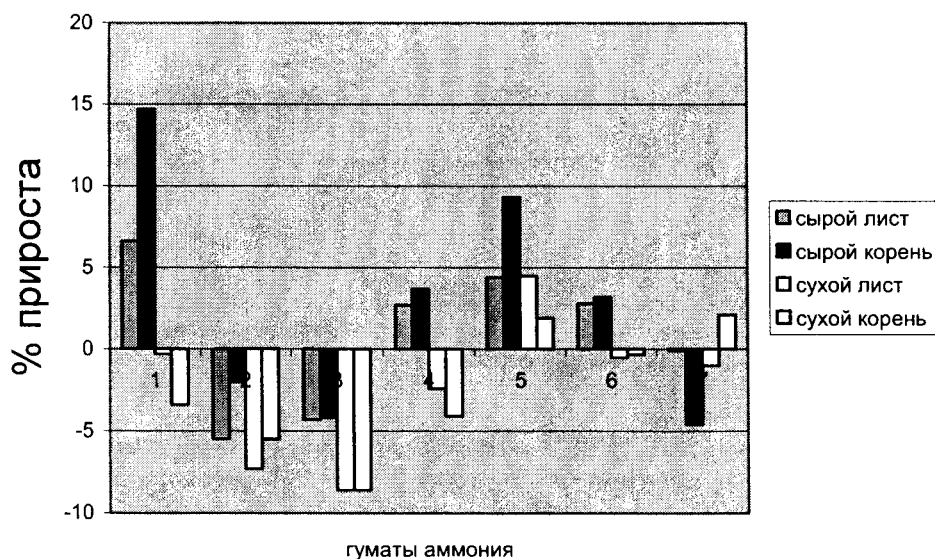


Рис. 4. Прирост сырой и сухой массы листа и корней пшеница Селянка при выращивании на растворах гуматов аммония при концентрациях $10^{-4}\%$: 1 – ГК старого бурого угля; 2 – ГК свежего; 3 – ГК торфа низового; 4 – ГК торфа верхового; 5 – ГК чернозема; 6 – ГК из вермикомпоста; 7 – ГК бурого угля + H_2O_2

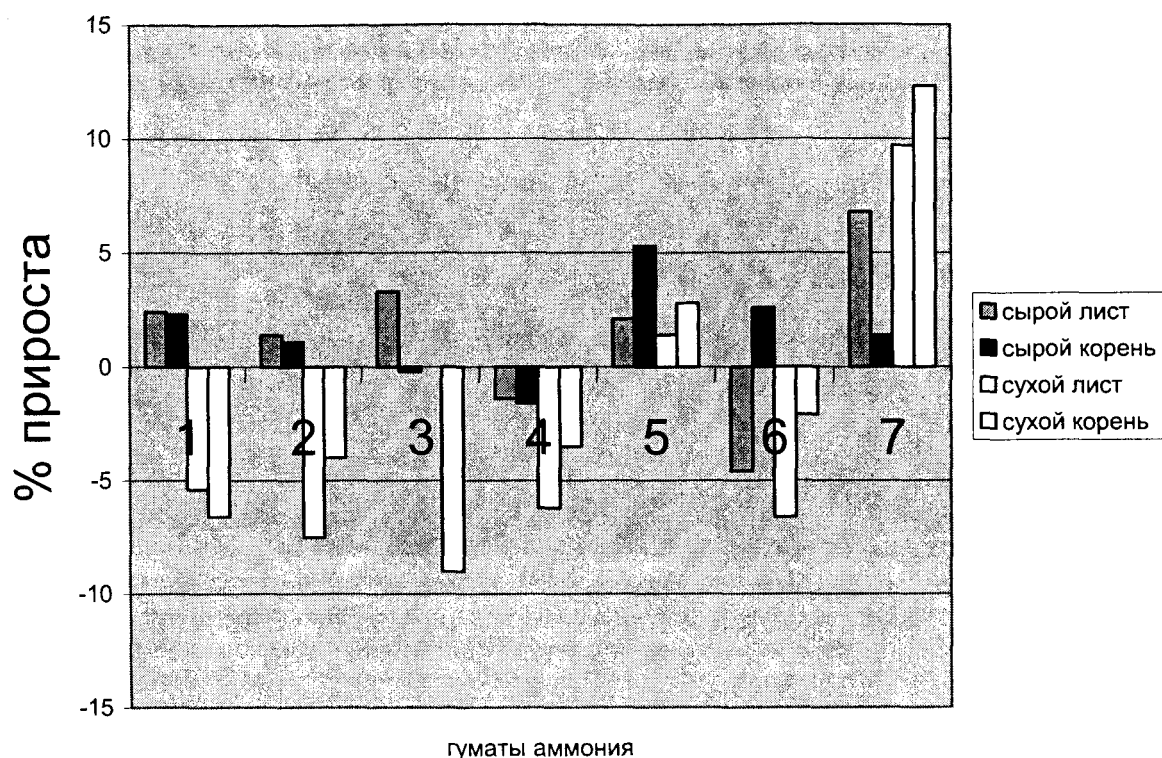


Рис. 5. Прирост сырой и сухой массы листа и корней пшеницы Селянка при выращивании на растворах гуматов аммония при концентрациях $10^{-5}\%$: 1 – ГК старого бурого угля; 2 – ГК свежего; 3 – ГК торфа низового; 4 – ГК торфа верхового; 5 – ГК чернозема; 6 – ГК из вермикомпоста; 7 – ГК бурого угля + H_2O_2

Можно отметить, что при концентрации $10^{-4}\%$ прирост сырой массы листа и корня пшеницы Селянка наблюдается на гуматах старого БУ, торфа верхового, чернозема и вермикомпоста. При концентрациях $10^{-5}\%$ прирост на этих гуматах меньше. Гуматы окисленные H_2O_2 при концентрации $10^{-4}\%$ оказывают угнетающее действие, а при $10^{-5}\%$ – явно стимулирующее.

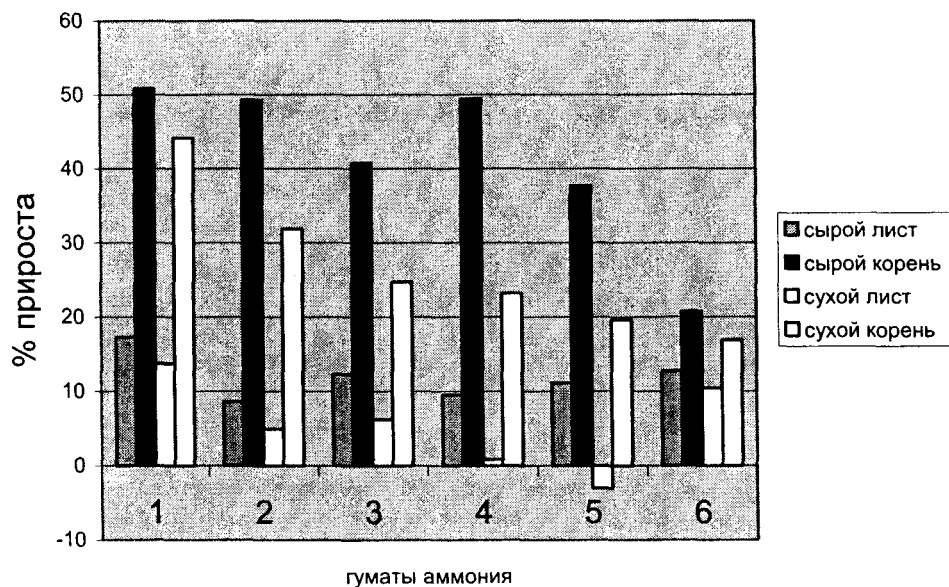


Рис. 6. Прирост сырой и сухой массы листа и корней ячменя Донецкий 12 при выращивании на растворах гуматов аммония при концентрациях $10^{-4}\%$ в октябре 2004 г.: 1 – ГК старого бурого угля; 2 – ГК свежего; 3 – ГК торфа низового; 4 – ГК торфа верхового; 5 – ГК чернозема; 6 – ГК из вермикомпоста

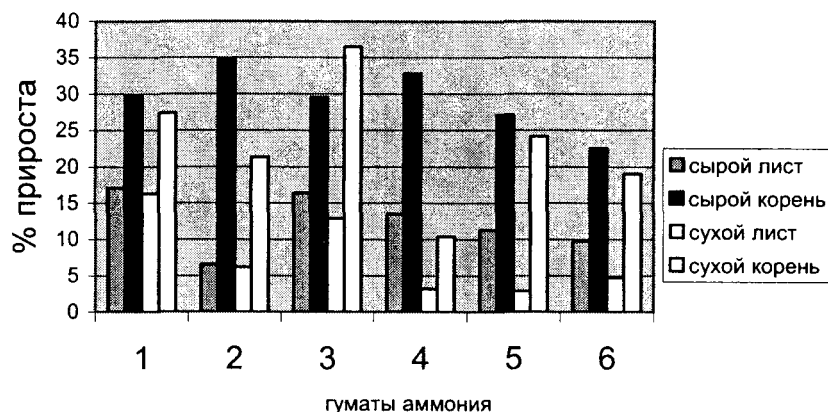


Рис. 7. Прирост сырой и сухой массы листа и корней ячменя Донецкий 12 при выращивании на растворах гуматов аммония при концентрациях 10^{-5} % в октябре 2004: 1 – ГК старого бурого угля; 2 – ГК свежего; 3 – ГК торфа низового; 4 – ГК торфа верхового; 5 – ГК чернозема; 6 – ГК из вермикомпоста

Из рисунков 4-7 видно, что все гуматы аммония сильнее влияют на рост и развитие корневой системы. Следует отметить то, что на ячмене практически все гуматы проявляют положительную биоактивность при исследованных равных концентрациях. Это свидетельствует о большей чувствительности ячменя Донецкий 12 к гуматам по сравнению с пшеницей Селянка.

На рисунках 8 и 9 представлены данные по влиянию гуматов аммония на энергию прорастания и всхожесть семян томатов Волгоградский 5/95.

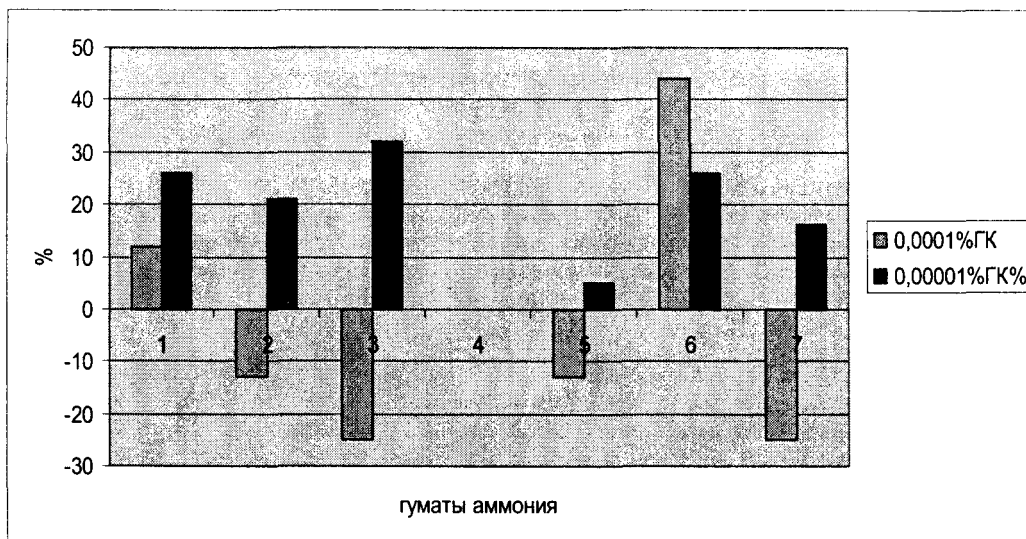


Рис. 8. Энергия прорастания семян томата Волгоградский 5/95 в растворах гуматов аммония относительно контроля: 1 – ГК старого бурого угля; 2 – ГК – свежего бурого угля; 3 – ГК торфа низового; 4 – ГК торфа верхового; 5 – ГК чернозема; 6 – ГК из вермикомпоста; 7 – ГК бурого угля + H_2O_2

Из рисунка 8 видно, что энергия прорастания томатов возрастает под воздействием 10^{-5} -ных растворов гуматов практически из всех источников (из торфа верхового – на уровне контроля). И только гуматы из старого бурого угля и вермикомпоста при обеих концентрациях повышают энергию прорастания. При этом для гуматов из вермикомпоста энергия прорастания на 10^{-4} -ом растворе выше, чем на 10^{-5} -ом. Для гуматов бурого угля – обратная зависимость. Отрицательное влияние гуматов на энергию прорастания свидетельствует об их токсическом действии при данных концентрациях. Следует отметить, что для гуматов из вермикомпоста диапазон стимулирующих концентраций находится в области более высоких концентраций ($1 \cdot 10^{-5}$ %), а для гуматов бурого угля – в области более низких концентраций ($10^{-3} - 10^{-12}$ %)[41].

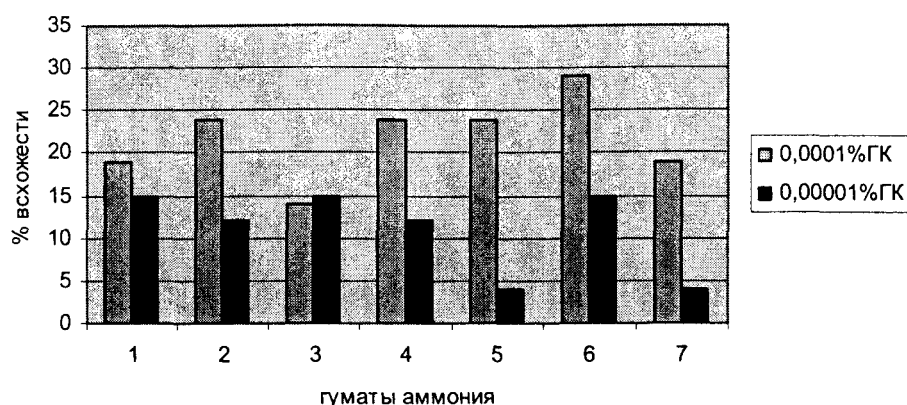


Рис. 9. Всхожесть семян томата Волгоградский 5/95 в растворах гуматов аммония относительно контроля: 1 – ГК старого бурого угля; 2 – ГК – свежего бурого угля; 3 – ГК торфа низового; 4 – ГК торфа верхового; 5 – ГК чернозема; 6 – ГК из вермикомпоста; 7 – ГК бурого угля + H_2O_2

Из рисунка 9 видно, что все гуматы при обеих концентрациях повышают общую всхожесть семян томатов. Однако наблюдается преимущество 10^{-4} % концентрации.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сказать следующее:

- 1) спектральные характеристики гуматов аммония близки между собой, а различия в оптической плотности разбавленных растворов коррелируют с различиями исходных концентратов;
- 2) все гуматы аммония, выделенные в одинаковых условиях из различных источников, при концентрациях 10^{-4} и 10^{-5} % проявляют биологическую активность;
- 3) все гуматы аммония имеют свой диапазон стимулирующих концентраций, но при этом существует общая область концентраций, в которой биоактивности их близки.

Это говорит в пользу единой природы всех гуминовых веществ, а также в пользу гипотезы о примерно равной биоактивности гуматов из различных источников в широком диапазоне концентраций. Для убедительного подтверждения биоактивности различных гуматов аммония при низких концентрациях следует провести опыты на более широком спектре культур.

РЕЗЮМЕ

Проведено теоретичне вивчення фізико-хімічних та біоактивних властивостей гуматів, які вилучені з різної сировини. Показано, що некоректно порівнювати гумати, які вилучені різними засобами та за допомогою різних реагентів. Проведено вилучення гуматів та фульватів амонію з різної сировини за єдиною методикою. Вивчені найбільш характерні фізико-хімічні та біоактивні властивості. Показано подібність та відмінність властивостей при різних концентраціях.

SUMMARY

Theoretical investigation of physical and chemical and bioactive properties of humates, isolated from various raw materials was carried out. It was shown that it was incorrectly to compare humates, received by different ways and with the help of different reagents. Isolation of ammonium humates and fulvates from various raw materials by a uniform technique was carried out. Their most typical physical and chemical and bioactive properties were investigated. Similarity and distinction of properties at various concentrations has been established.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Драгунов С.С., Желоховцева Н.Н., Стрелкова Е.И. Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот // Почвоведение. – 1948. – № 7. – С. 10-22.
2. Христева Л.А. Роль гуминовой кислоты в питании растений и гуминовых удобрениях // Тр. Почвенного института им. В.В.Докучаева АН СССР. – М.: 1951. – Т.38, № 108. – С. 108-184.
3. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.1. – Харьков: ХГУ, 1957. – 236 с.
4. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.2. – Киев: Урожай, 1962. – 631 с.
5. Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль в плодородии. – М.: Наука, 1965. – 319 с.
6. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.3. – Киев: Урожай, 1968. – 387 с.
7. Беляков Г.Б. Новые методы исследования гуминовых кислот. – Владивосток, 1972. – 118 с.
8. Органическое вещество целинных и освоенных почв. – М.: Наука, 1972. – 305 с.
9. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч. 4. – Днепропетровск, 1973. – 415 с.
10. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: МГУ, 1974. – 331 с.

11. Органическое вещество современных ископаемых осадков и методы их изучения. – М.: Наука, 1974. – 242 с.
12. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч. 5. – Днепропетровск, 1975. – 340 с.
13. Драгунов С.С., Каблова Н.Г. Биохимическое исследование торфяных гуминовых кислот // Почвоведение. – 1975. – № 5. – С.52-57.
14. Гринченко А.М., Муха В.Д., Чесняк Г.Я. Трансформация гумуса при сельскохозяйственном использовании почв // Вестник с.-х. науки. – 1979. – № 1. – С. 36-40.
15. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.7. – Днепропетровск, 1980. – 293 с.
16. Забрамный Д.Т., Победоносцева О.И., Победоносцев Н.И., Умаров Т.Ж. Угледугиновые кислоты и их использование. – Ташкент: ФАН, 1980. – 156 с.
17. Химия гуминовых кислот. Их роль в природе и перспективы использования в народном хозяйстве. – Тюмень: ТСХИ, 1981. – 189 с.
18. Органическое вещество современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1985. – 228 с.
19. Апраксина С.М., Думбай И.Н., Дуленко В.И. Гуматы бурых углей различных месторождений, их получение и свойства // Пути переработки углей Украины. – К.: Наук. думка, 1988. – С.98-106.
20. Сыроежко А.М., Проскуряков В.А., Вихорев А.А. и др. Гуминовые кислоты из углей Канско-Ачинского бассейна // Исследования в области химии и технол. продуктов переработки горючих ископаемых. – Л.: Наука, 1989. – С. 83-95.
21. Екатеринина Л.Н., Мотовилова Л.В., Аляутдинова Р.Х., Роде В.В. Гуминовые препараты углей для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. – М.: ЦПВНТГО, 1989. – 87 с.
22. Гуминовые вещества в биосфере: Труды 1 Международной конференции, Москва, 18-21 сентября 1990 г. – М.: Наука, 1993. – 286 с.
23. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества: Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 304 с.
24. Лиштван И.И., Абрамцев А.М., Скоропанова Л.С. и др. Фракции гуминовых кислот торфа и их свойства // Природопользование. – Минск, 1996. – Вып. 1. – С. 4-6.
25. Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф. и др. Биологически активные вещества торфа и продуктов его переработки // Природопользование. – Минск, 2002. – Вып. 8. – С.144-153.
26. Попов А.И., Стефанова Н.А., Новиков Б.Л. Влияние некорневой обработки раствором гуминовых веществ на пшеницу и ячмень // Гумус и почвообразование. – СПб.: СПб.ГАУ, 2002. – С. 37-43.
27. Гуминовые вещества в биосфере: Труды 2 Международной конференции, Москва, 3-6 февраля 2003 г. – М.: Изд-во Московского университета, 2004. – 313 с.
28. Наумова Г.В., Стригуцкий В.П., Жмакова Н.А. и др. Связь молекулярной структуры гуминовых кислот и их биологической активности // Химия твердого топлива, 2001. – №2. – С.3-13.
29. Бямбагар Б., Кушнарев Д.Ф., Федорова Т.Е. и др. Взаимосвязь фрагментного состава гуминовых кислот с их физиологической активностью // Химия твердого топлива. – 2003. – №1. – С.83-90.
30. Покуль Т.В., Ларина В.А. Сырьевые источники Иркутской области для производства углегуминовых удобрений и стимуляторов роста растений // Химия и переработка твердого топлива. – Иркутск: ИГУ, 1973. – С. 3-13.
31. Ищенко А.В. Связь физико-химических свойств гуматов и биостимулирующего действия // Материалы 1-й Межд. конф. «Дождевые черви и плодородие почв» – Владимир, 2002. – С. 162.
32. Митяшина С.Н. Воздействие гуминовых кислот различного происхождения на структуру урожая овса и ячменя. // Тезисы докладов международной студенческой конференции «Кризис почвенных ресурсов: причины и следствия», Санкт-Петербург, 15-19 дек. 1997. – СПб.: 1997. – С.78-79.
33. Назарова А.В., Вержук В.Г., Митяшина С.Н., Крякова Е.Н. Влияние регуляторов роста растений на устойчивость к холодовому стрессу // 4-й Съезд О-ва физиологов раст. России. Междунар. конф. «Физиол. раст. – наука 3-го тысячелетия», Москва, 4-9 окт., 1999: Тез. докл. – Т.2. – М.: 1999. – С.646-647.
34. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. – СПб.: С-Петер. ун-т, 2001. – 216 с.
35. Екатеринина Л.Н., Мотовилова Л.В., Беликова В.И. и др. Исследование фракционного состава продуктов ступенчатого окисления углей // ХТТ. – 1974. № 1. – С.36-43.
36. Кухаренко Т.А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // ХТТ. – 1980. – № 5. – С. 87-93.
37. Гаврилов С.Н., Андреев В.П., Фигурак А.А. Получение углещелочного реагента для обработки буровых растворов // ХТТ. – 1983. – № 3. – С.86-89.
38. Омарова Г.Т., Нургалиева Г.О., Гизатулина Н.Ж., Джусипбеков У.Ж. Физико-химические основы переработки бурых углей Казахстана на гуминовые соединения // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003: Тезисы докладов. [Т.] 3. Материалы и нанотехнологии. Казань: Типограф. «Центр операт. печ.», 2003. – С. 326.
39. Марыганова В.В., Бамбалов Н.Н., Пармон С.В. Воздействие вида экстрагента на структуру извлекаемых из торфа гуминовых кислот // Химия тверд. топлива. -2003. – N 1. – С. 3-10.
40. Новикова Л.Н., Чеченина Т.Е., Яковлева Ю.Н. и др. Структурные особенности и биологическая активность гуминовых кислот углей // Почвоведение. – 2001. – N 3. – С. 333-337.
41. Зубкова Ю.Н., Бутюгин А.В., Антонова А.Л., Рыктор И.А. Буроугольные гуминовые препараты // Материалы 1-й Межд. конф. «Дождевые черви и плодородие почв», Владимир, 2002. – С. 163-164.

Надійшла до редакції 12.10.2005 р.

Б І О Л О Г І Я

УДК 595.798:591.563

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ ГНЕЗД СКЛАДЧАТОКРЫЛЫХ ОС-ЖИЛЬЦОВ
ANCISTROCERUS PARIETINUS И *SYMMPHUS MURARIUS* (HYMENOPTERA: VESPIDAE:
 EUMENINAE)

С.П. Иванов*, А.В. Фатерыга*, А.В. Амолин

*Таврический национальный университет, г. Симферополь

Введение. Одиночные складчатокрылые осы-эвменины (Eumeninae) выполняют в природных сообществах очень важную экологическую функцию, она состоит в регуляции численности разнообразных насекомых-фитофагов. В качестве объектов охоты ос-эвменин отмечены личинки около тридцати семейств бабочек, четырех семейств жуков и трех семейств пилильщиков, а также пауки [1]. Разнообразны и гнездовые повадки одиночных складчатокрылых ос [2–4, 1]. Большинство видов эвменин являются осами-жильцами, то есть сооружают гнезда в готовых полостях. Многие виды охотно заселяют гнезда-ловушки и искусственные гнездовые конструкции – ульи Фабра, что делает их удобными объектами для изучения гнездовой биологии [5, 6]. Тем не менее, параметры строения гнезд большинства даже наиболее часто встречающихся видов ос-жильцов остаются неизвестными. В редких случаях для некоторых видов авторы исследований приводят данные морфометрии отдельных параметров гнезд [7]. Еще реже объектом внимания исследователей становятся связи между размерными показателями гнездовых полостей и отдельных элементов строения гнезд.

Symmorphus murarius (Linnaeus, 1758) и *Ancistrocerus parietinus* (Linnaeus, 1761) широко распространены в Палеарктической области [4]. В Украине *S. murarius* известен из районов Центрального и Восточного Полесья [8], Среднего Приднпровья [9], Юго-Восточных областей [10, 11]. *A. parietinus* отмечен в Центральном и Восточном Полесье [9], Юго-Восточных областях [10, 11], в Одесской области и в Крыму. Гнездовая биология обоих видов изучена относительно хорошо. Оба вида сооружают линейные гнезда в готовых полостях, нередко заселяют ульи Фабра. В публикациях по биологии этих видов приводятся сведения о субстрате гнездовых полостей, составе гнезд, строении ячеек и конечной пробки гнезд, объектах охоты и гнездовых паразитах [12, 5, 2, 13, 14, 1].

Цель настоящей работы – на основе морфометрии гнезд *S. murarius* и *A. parietinus* получить количественные характеристики их параметров, выявить закономерности состава и строения гнезд этих двух видов ос и провести их сравнительный анализ.

Материал и методика исследований. Строение гнезд *A. parietinus* изучалось на материале 22 гнезд (97 ячеек), которые были получены из гнезд-ловушек. Гнезда-ловушки представляли собой пучки полых стеблей тростника (*Phragmites australis*), установленных на ветвях и стволах деревьев в отделении «Придонцовская пойма» Луганского природного заповедника, в окрестностях города Одессы и в трех пунктах на территории Крыма (Симферопольский р-н, с. Лозовое; пгт. Партенит; Карадагский природный заповедник). Гнезда *S. murarius* (20 гнезд – 100 ячеек) были получены из гнезд-ловушек установленных на опушке байрачного леса в отделении «Провальская степь» Луганского природного заповедника. Строение гнезд изучалось в лабораторных условиях в зимний период. Каждое гнездо осторожно вскрывалось, зарисовывалось и разбиралось на отдельные элементы. Далее производились измерения длины и диаметра гнездовой полости, ячеек, свободного пространства за первой перегородкой гнезда (задней камеры), пространства между ячейками (ложных ячеек), пространства между перегородкой последней ячейки и пробкой гнезда (вестибюля гнезда). Извлеченные из ячеек гнезд предкуколки помещались в отдельные пробирки, в которых происходило их дальнейшее развитие. После отрождения имаго каждая ячейка гнезд получала отметку о половой принадлежности находившейся в ней предкуколки. Полученные данные подвергались статистической обработке в программе Microsoft Office Excel 2003. Доверительный интервал средних арифметических величин рассчитывался для $p \leq 0,05$.

Строение гнезд *Symmorphus murarius*. Осы *S. murarius* устраивали гнезда в полостях тростинки длиной 110–252 мм ($\bar{x}=184,3 \pm 18,4$) и внутренним диаметром 6,0–10,0 мм ($\bar{x}=8,16 \pm 0,56$). Распределение гнездовых полостей по длине приближается к нормальному (рис. 1, 1). Распределение гнезд по внутреннему диаметру гнездовой полости характеризуется незначительной асимметрией ($A_s=-0,24$; рис. 1, 2). Строительство гнезда самки *S. murarius*, как правило, начинают со дна тростинки. Только в двух гнездах между дном тростинки и дном первой ячейки была обнаружена так называемая задняя камера длиной соответственно 7 и 30 мм.

Гнезда *S. murarius* состоят из последовательного ряда ячеек, разделенных перегородками из земляной замазки. Большинство перегородок двойные и состоят из двух одинаковых, с трудом отделимых друг от друга, выпукло-вогнутых дисков. Длина ячеек колеблется в пределах 12–30,5 мм ($\bar{x}=16,84 \pm 1,27$) для ячеек содержащих самок и 9–25 мм ($\bar{x}=13,27 \pm 1,08$) для ячеек содержащих самцов. Различия между средними показателями длины яче-

ек самок и самцов достоверны при $p \leq 0,01$. Распределение ячеек самок и самцов по длине несколько асимметрично ($A_{s\varnothing} = +1,71$; $A_{s\sigma} = +1,86$; рис. 2, 1,2). Длина ячеек *S. murarius*, содержащих самок или самцов, не зависит от внутреннего диаметра гнездовой полости ($r_{\varnothing} = -0,21$; не достоверно при $p \leq 0,05$; $r_{\sigma} = +0,00$; не достоверно при $p \leq 0,05$), как в узких, так и в широких каналах осы сооружают ячейки примерно одинаковой длины (рис. 3, 1). Это указывает на принадлежность ячеек гнезд *S. murarius* к ячейкам монолинейного типа [15, 16]. Между ячейками, содержащими потомство, часто располагаются ложные ячейки, обнаруженные еще С. И. Малышевым [5]. Эти ячейки не содержат запасов провизии и потомства ос и имеют достоверно ($p \leq 0,01$) меньшую длину ($\bar{x} = 9,00 \pm 2,17$ мм), чем настоящие ячейки.

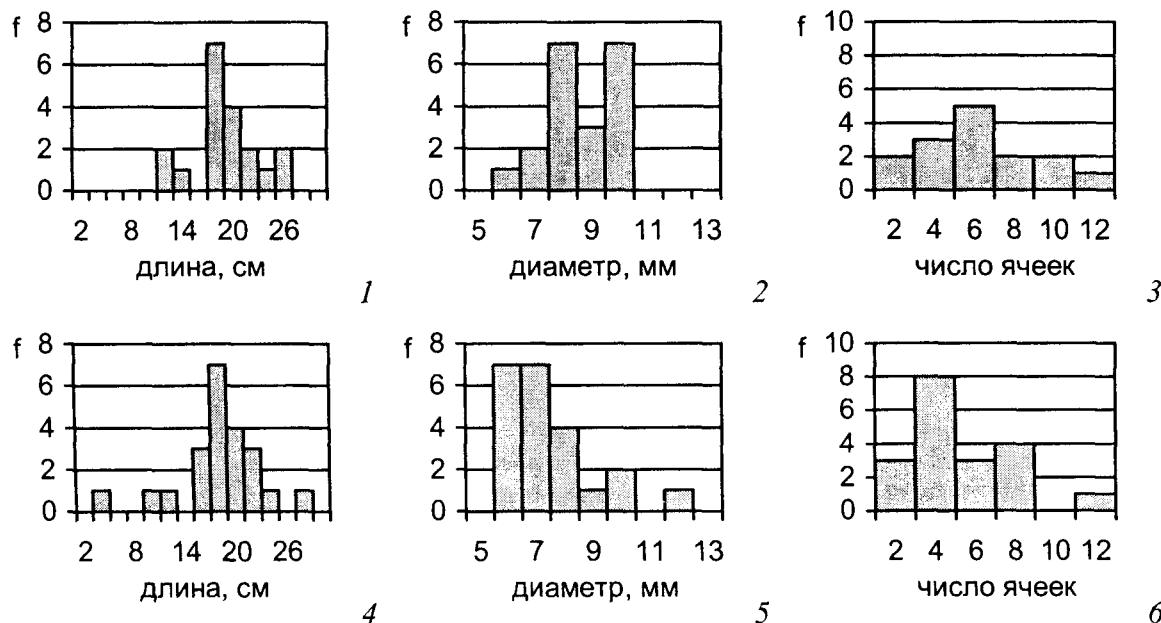


Рис. 1. Гистограммы распределения гнезд *Symphorus murarius* (1–3) и *Ancistrocerus parietinus* (4–6) 1, 4 – по длине гнездовой полости; 2, 5 – по диаметру гнездовой полости; 3, 6 – по количеству ячеек

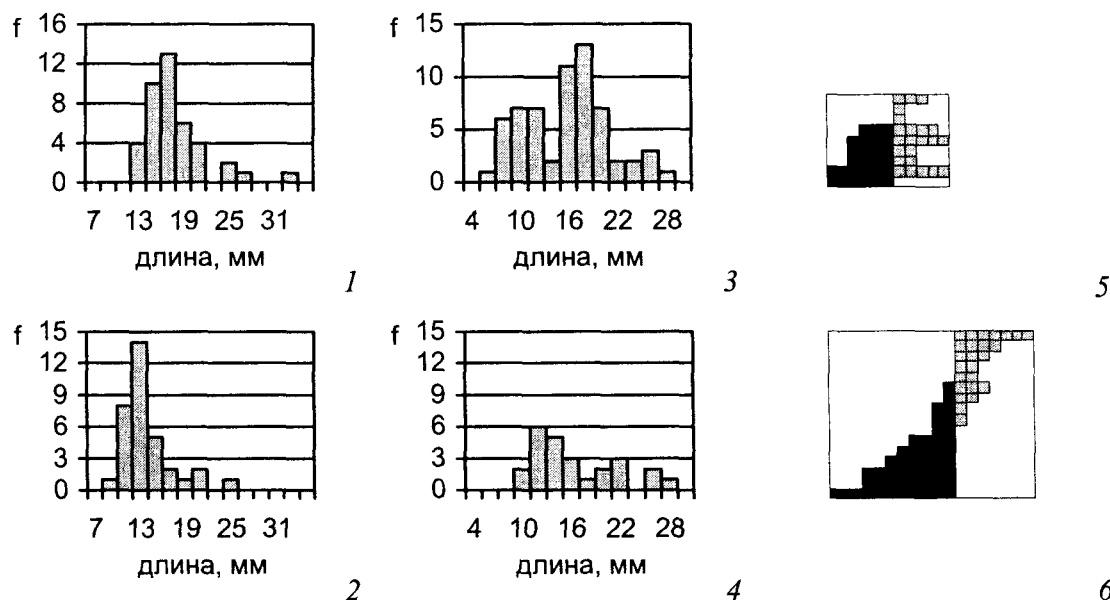


Рис. 2. Распределение ячеек по длине и размещение полов в гнездах *Symphorus murarius* (1, 2, 5) и *Ancistrocerus parietinus* (3, 4, 6): 1, 3 – ячейки самок; 2, 4 – ячейки самцов; 5, 6 – размещение полов в гнездах: каждый горизонтальный ряд клеток соответствует одному гнезду, одна клетка соответствует одной ячейке (■ – ячейка с самкой, □ – ячейка с самцом), гнезда расположены снизу вверх в порядке уменьшения числа самок и увеличения числа самцов и совмещены по линии, разделяющей ячейки с самками и самцами.

Изученные гнезда *S. murarius* состояли из 1–11 ячеек ($\bar{x} = 5,6 \pm 1,6$; рис. 1, 3). Как правило, в одном гнезде содержалось потомство обоих полов: в первых (по ходу закладки) ячейках гнезда размещались предкуколки буду-

щих самок, в последующих – самцов (рис. 2, 5). Среднее соотношение полов в гнездах близко к равновесному ($34\text{♀}:36\text{♂}$). С учетом средней длины ячеек, их среднего числа в гнездах и среднего соотношения полов, построена статистическая модель гнезда *S. murarius* (рис. 4, 1). Из модели видно, что среднее число ячеек в гнездах *S. murarius* равно шести, а длина ячеек закономерно уменьшается от первой ячейки гнезда к последней, без резких перепадов на границе перехода от ячеек с самками к ячейкам с самцами.

Количество ячеек в гнездах не зависит от длины полости гнездовой трубки ($r=+0,10$; не достоверно при $p\leq 0,05$). Не обнаруживается также достоверной зависимости ($r=+0,38$) между длиной гнездовой полости и длиной вестибуля – пустого пространства, следующего вслед за рядом ячеек. Длина вестибуля находится в пределах 25,5–181 мм ($\bar{x}=64,8\pm 32,4$). Вестибуль всегда разделен несколькими перегородками, от 1 до 4, в среднем, $\bar{x}=2,3\pm 0,8$. Количество перегородок вестибуля достоверно ($p\leq 0,05$) связано с его длиной ($r=+0,57$).

За вестибулем следует конечная пробка гнезда. Она состоит из нескольких перегородок в виде земляных дисков, расположенных вплотную друг к другу и замазки из растительных волокон, ровным слоем уложенной на последнюю перегородку. По мнению первых исследователей гнезд *S. murarius* [12, 5] эта замазка служит защитой от дождевой влаги. Это подтверждается тем, что замазка конечной пробки гнезда действительно в большей мере устойчива к воздействию воды, чем перегородки, входящие в состав конечной пробки, и перегородки между ячейками.

Строение гнезд *Ancistrocerus parietinus*. Осы *A. parietinus* заселяли тростинки длиной 26–269 мм ($\bar{x}=170,9\pm 22,1$) и внутренним диаметром 4,5–11,2 мм ($\bar{x}=6,98\pm 0,71$). Распределение гнездовых полостей по длине приближается к нормальному (рис. 1, 4). Распределение гнезд по внутреннему диаметру гнездовой полости обладает положительной асимметрией ($A_s=+1,16$; рис. 1, 5). В 14 из 22 случаев гнезда *A. parietinus* начинались со дна полости тростинки. В остальных гнездах между дном тростинки и первой ячейкой располагалась так называемая задняя камера. Длина задней камеры составила от 4 до 70 мм ($\bar{x}=32,5\pm 17,8$). Сравнение гнезд, содержащих и не содержащих заднюю камеру, не показало различий между ними по длине полости.

Гнезда *A. parietinus* состоят из последовательного ряда ячеек, разделенных одинарными перегородками. В гнездах, собранных в отделении «Придонцовская пойма» Луганского природного заповедника и в окрестностях Одессы перегородки имели форму плоских цилиндров и состояли из песчаной почвы. В гнездах из Крыма перегородки представляли собой неправильные выпукло-вогнутые диски и состояли из глинистой замазки. Длина ячеек в гнездах *A. parietinus* колеблется в пределах 6–28 мм ($\bar{x}=15,45\pm 1,29$) для ячеек содержащих самок и 9–28 мм ($\bar{x}=15,90\pm 2,18$) для ячеек содержащих самцов. Асимметрия распределения ячеек самок и самцов по длине незначительна ($A_{s\text{♀}}=+0,12$; $A_{s\text{♂}}=+0,85$; рис. 2, 3, 4). Длина ячеек *A. parietinus* находится в зависимости от внутреннего диаметра гнездовой полости ($r_{\text{♀}}=-0,90$; достоверно при $p\leq 0,01$; $r_{\text{♂}}=-0,70$; достоверно при $p\leq 0,01$), в узких трубках самка сооружает более длинные ячейки, а в широких – короткие (рис. 3, 2). Таким образом, несмотря на широкий разброс ячеек *A. parietinus* по длине, их объем остается практически постоянным в трубках разного диаметра. Это свидетельствует о принадлежности гнезд *A. parietinus* к гнездам с ячейкам монообъемного типа [15, 16]. Ложных ячеек *A. parietinus*, как правило, не строит (в 22 гнездах обнаружена лишь одна ложная ячейка).

Законченные гнезда *A. parietinus* состоят из 2–11 ячеек ($\bar{x}=4,7\pm 1,2$; рис. 1, 6). В отличие от гнезд *S. murarius*, гнезда *A. parietinus*, как правило, «однополые». Только одна четверть гнезд содержали потомство обоих полов, при этом, как и у *S. murarius*, в первых ячейках гнезда помещались ячейки с самками, а в последующих – с самцами (рис. 2, 6). Интересно отметить, что гнезда с наибольшим количеством ячеек содержали однополое потомство. Для закладки гнезд разного состава самки выбирали тростинки разного диаметра: для закладки гнезд с самками $\bar{x}=8,00\pm 1,62$ мм; с самцами – $5,95\pm 0,70$ мм; обоеполых – $6,03\pm 1,27$ мм. Различия между средними диаметрами полостей, в которых отстроены гнезда содержащие только самок и полостей содержащие «самцовые» гнезда достоверны при $p\leq 0,01$; между «самковыми» и «обоеполыми» гнездами – при $p\leq 0,05$; различия между диаметрами полостей «самцовых» и «обоеполых» гнезд не существенны. Благодаря таким особенностям выбора полостей для гнезд, объем ячеек самок ($\bar{x}=726,0\pm 56,5$ мм³) достоверно ($p\leq 0,05$) в 1,6 раза выше объема ячеек самцов ($\bar{x}=459,1\pm 61,8$ мм³), при почти полном совпадении крайних и средних величин их длин (см. выше). С учетом рассчитанного среднего объема каждой ячейки, среднего числа ячеек в гнездах с разным составом и соответственно соотношения полов в этих гнездах, построена статистическая модель гнезд *A. parietinus* (рис. 4, 2). В однополых гнездах среднее количество ячеек оказалось равным 6 и 4 для самок и самцов соответственно, в обоеполых гнездах среднее число ячеек – 3 (2♀ и 1♂). Объем ячеек в однополых гнездах на протяжении последовательного ряда ячеек изменяется слабо. В обоеполых гнездах объем второй ячейки (самки) достоверно ниже, чем в соответствующей ячейке на модели для «самковых» гнезд, и приближается к объему ячеек самцов. Среднее соотношение полов в гнездах *A. parietinus* составило 2:1 (52♀:25♂).

Количество ячеек в гнездах не обнаруживает достоверной зависимости от длины полости гнездовой трубки ($r=+0,45$). Однако, в более длинных каналах самки *A. parietinus* оставляют достоверно ($p\leq 0,05$) более длинный вестибуль ($r=+0,69$). Длина вестибуля находится в пределах 23–122 мм

($\bar{x}=63,2\pm 13,3$). Лишь в одном гнезде, построенном в самой короткой тростинке (26 мм) вестибюль отсутствовал. Вестибюль разделен поперечными перегородками только в 65% случаев, число перегородок колеблется от 1 до 4, в среднем, $\bar{x}=1,7\pm 0,8$. Количество перегородок вестибюля, как и у предыдущего вида, достоверно ($p\leq 0,05$) связано с его длиной ($r=+0,50$).

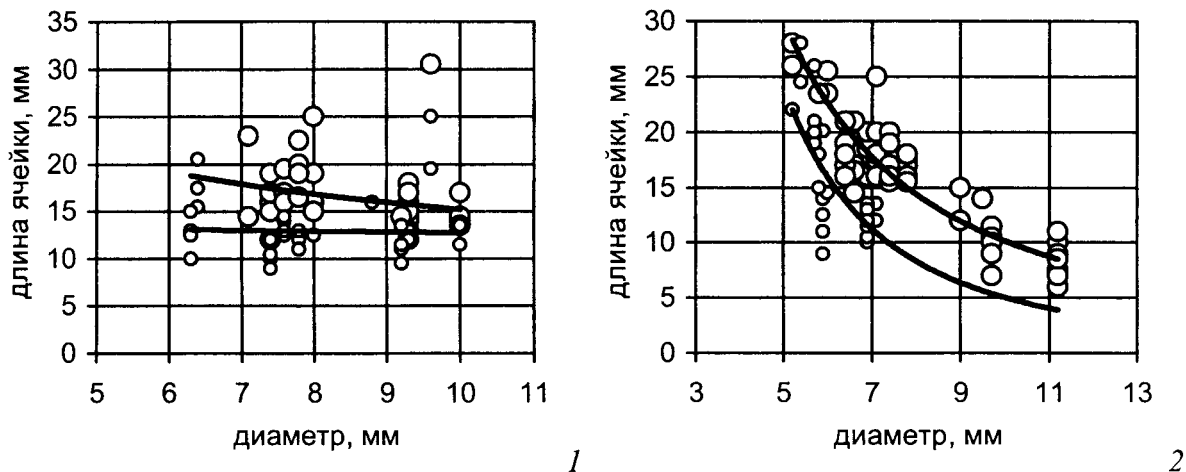


Рис. 3. Зависимость длины ячеек от диаметра гнездового канала у *Symmorphus murarius* (1) и *Ancistrocerus parietinus* (2)
○ – ячейки, содержащие самок; ◻ – ячейки, содержащие самцов

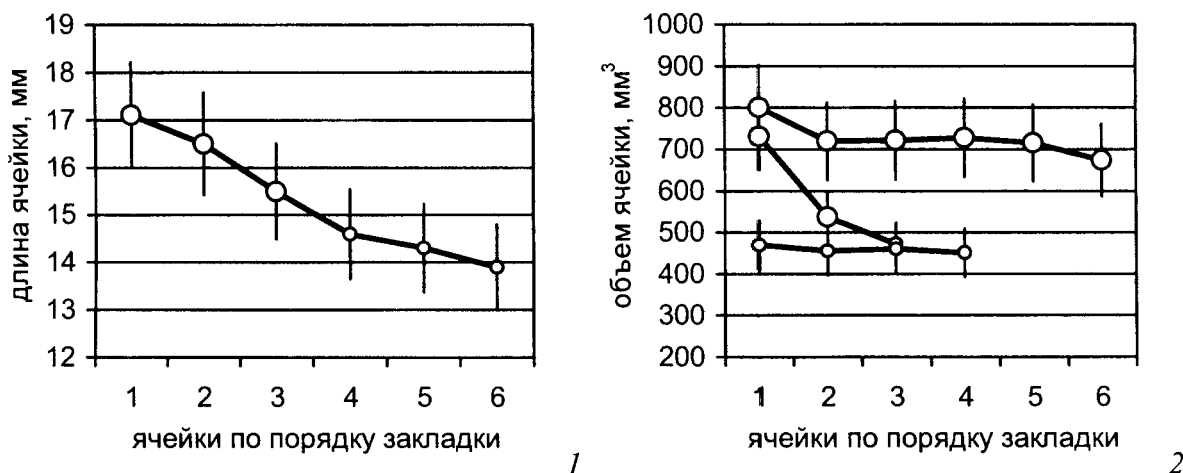


Рис. 4. Закономерности строения гнезд у *Symmorphus murarius* (1) и *Ancistrocerus parietinus* (2)
○ – ячейки содержащие самок; ◻ – ячейки содержащие самцов

За вестибюлем гнезд *A. parietinus* следует конечная пробка. Она состоит из перегородки, отличающейся от перегородок между ячейками только меньшей вогнутостью наружной стороны и наличием «комка» земляной замазки, уложенной на нее сверху. Этот последний слой замазки часто образует характерную структуру в виде ажурно переплетающихся ребер. Иногда эта ребристость выражена слабо, или вовсе отсутствует, и конечная пробка тогда состоит лишь из последней перегородки. Особенно это характерно для гнезд, построенных в узких полостях. Конечная пробка гнезда, как и перегородки между ячейками не разрушаются под воздействием воды.

Обсуждение. Осы *Symmorphus murarius* и *Ancistrocerus parietinus* заселяют близкие по размерным параметрам полости. Оба вида сооружают неполнокомпонентные ячейки, у которых отсутствуют боковые стенки. При всей схожести общего плана строения ячеек, гнезда *S. murarius* и *A. parietinus* относятся к гнездам разного типа. Гнезда *S. murarius* образованы ячейками монолинейного типа, а гнезда *A. parietinus* – монообъемного. Эти ячейки аналогичны монолинейным и монообъемным ячейкам, обнаруженным у пчел-мегахилид [17, 15], однако механизм определения размеров ячейки у ос и пчел несколько различен. У пчел размеры ячейки определяются до запасания провизии, а у ос – после. Большинство складчатокрылых ос откладывают яйца до начала запасания провизии, при этом ячейка в момент

откладки яйца имеет только одну, заднюю перегородку – дно ячейки. То есть ни во время откладки яйца, ни во время последующей заготовки в нее провизии ячейка собственно не имеет определенного объема. Длина ячейки и соответственно ее объем определяется местом расположения второй перегородки, которая сооружается уже после окончания заготовки провизии. Перегородка сооружается рядом с готовым запасом личинок-жертв, поэтому объем ячейки определяется характером их расположения относительно дна ячейки и стенок гнездовой полости. В гнездах *S. murarius* в ячейки, предназначенные для личинок будущих самок, загружается больше провизии, а для самцов – меньше. Личинки-жертвы укладываются в несколько слоев на дне ячейки, при этом площадь, занимаемая ими примерно одинакова во всех ячейках, но заполненность ячеек предназначенных для самок по высоте больше, а для самцов – меньше. Поэтому длина ячеек не зависит от диаметра гнездовой полости, хотя и уменьшается в последовательном ряду от первой ячейки к последней. В ячейках гнезд *A. parietinus* провизия укладывается более плотно, она всегда занимает весь просвет канала гнезда независимо от его диаметра, и поэтому объем ячеек находится в соответствии с объемом заготовленной провизии. Оценка осой количества заготовленного корма в этом случае, видимо, происходит по затратам времени (или труда) на заготовку провизии, что имеет место и для некоторых видов пчел [18].

Размещение полов в гнездах *S. murarius* и *A. parietinus* отражает особенности их биологии. Для обоих видов свойственна протерандрия – более раннее отрождение самцов по сравнению с самками. Поэтому, самки всегда помещаются в глубине гнезда, в первых ячейках, а самцы – в последних. Гнезда с разнополом потомством типичны для многих видов ос, в том числе и для *S. murarius*. Однако такие гнезда остаются продолжительное время открытыми после выхода из них самцов, что делает их уязвимыми по отношению к хищникам. В большей безопасности находятся личинки ос, в ячейках гнезд которых помещается однополое потомство. Видимо по этой причине у некоторых видов нашла поддержку тенденция к закладке «однополых» гнезд, характерных для *A. parietinus*.

Двойные перегородки ячеек гнезд *S. murarius* сходны с аналогичными двойными перегородками, обнаруженными в гнездах некоторых пчел-жильцов [19, 20]. Они являются рудиментами некоторых частей полнокомпонентных ячеек и свидетельствуют об отставании в развитии гнездостроительных инстинктов насекомых-жильцов на пути превращения полнокомпонентных ячеек в неполнокомпонентные [17]. На относительную примитивность *Symmorphus* по отношению к *Ancistrocerus* указывают также некоторые морфологические признаки этого рода [1]. Перегородки аналогичного типа обнаружены у *Syneuodynerus egregius* (Herrich-Schaeffer, 1838) – тоже носителя некоторых относительно примитивных морфологических черт [21].

Выводы

1. Осы *Symmorphus murarius* (Linnaeus, 1758) и *Ancistrocerus parietinus* (Linnaeus, 1761) заселяют близкие по размерным параметрам полости и сооружают в них внешне сходные гнезда. Существенные отличия этих гнезд определяются их составом, строением перегородок и характером изменения параметров ячеек в зависимости от диаметра канала гнездовой полости.

2. Перегородки между ячейками гнезд *S. murarius* изготовлены из земли, двойные, пробки гнезд строятся в виде нескольких сомкнувшихся перегородок и покрыты снаружи слоем замазки из пережеванной растительной массы, перегородки и пробки гнезд растворяются в воде, ряд ячеек в гнездах часто прерывается ложными ячейками. Перегородки между ячейками и пробки гнезд *A. parietinus* изготовлены также из земли, одинарные, не растворяются в воде, пробки с наружной стороны ажурно ребристы.

3. Длина ячеек гнезд *S. murarius* не зависит от диаметра полости гнездового канала, (монолинейность ячеек). В трубках большего диаметра ячейки имеют больший объем, а в трубках меньшего – меньший. В гнездах *A. parietinus* длина ячеек изменяется в зависимости от диаметра гнездовой полости, при этом объем ячеек остается относительно постоянным (монообъемность ячеек).

4. В последовательном ряду ячеек гнезд *S. murarius* их длина плавно уменьшается, при этом на переходе от ряда ячеек, содержащих самок, к ряду ячеек с самцами более резкого перепада длины ячеек не наблюдается. В гнездах *A. parietinus* длина ячеек помимо диаметра полости определяется полом личинки, при этом в ряду ячеек предназначенных для самок или самцов их длина не изменяется, но ячейки будущих самок имеют объем в полтора раза больший, чем объем ячеек предназначенных для самцов.

5. Большинство гнезд *S. murarius* содержат разнополое потомство, лишь небольшая их часть включает ячейки только одного пола. Большинство гнезд *A. parietinus* содержат ячейки с одним из полов, только одна треть исследованных гнезд содержали потомство обоих полов. В этих гнездах отмечено нарушение строгого соответствия объема ячеек и пола потомства.

6. Монолинейность ячеек гнезд *S. murarius*, наличие двойных перегородок, преобладание гнезд, содержащих разнополое потомство, меньшая степень дифференциации ячеек по размерам в зависимости от пола личинки следует рассматривать как свидетельства относительно низкого уровня развития гнездостроительных инстинктов данного вида ос по сравнению с *A. parietinus*.

Авторы выражают благодарность А. В. Шевченко за переданный материал по гнездам *A. parietinus* из Одессы.

РЕЗЮМЕ

Встановлено загальні риси й відмінні особливості будови та складу гнізд складчатокрылих ос *Symmorphus murarius* і *Ancistrocerus parietinus* (Eumeninae). Обидва види заселяють порожнини які схожі за розмірами і будують у них зовнішньо схожі гнізда. Відмінні гнізд цих видів обумовлені різною стратегією й тактикою використання гніздових порожнин. *S. murarius* поділяє порожнину гнізда на комірки подвійними перегородками, а *A. parietinus* – одинарними. *S. murarius* будує монолінійні комірки, а *A. parietinus* – монооб'ємні. В послідовному ряду комірок гнізд *S. murarius* їх довжина поступово зменшується. В гніздах *A. parietinus* в ряду комірок однієї статі їх довжина не змінюється, але комірки майбутніх самок мають об'єм у півтора рази більший ніж комірки майбутніх самців. Більшість гнізд *S. murarius* містять різностатеве потомство, більшість гнізд *A. parietinus* містять комірки з однією зі статей. Монолінійність комірок гнізд *S. murarius*, наявність подвійних перегородок, перевага двостатевих гнізд і менша ступень диференціації комірок за розміром залежно від статі личинці розглядаються як показники відносно низького рівня розвитку гніздобудівничих інстинктів цього виду в порівнянні з *A. parietinus*.

SUMMARY

The common features and the distinctive peculiarities of the structure and the composition of the nests of potter wasps, *Symmorphus murarius* and *Ancistrocerus parietinus* (Eumeninae) were found. Both species occupy cavities of similar sizes and build there outwardly similar nests. The differences the nests of these species are determined by the different strategy and tactics of the usage of the nest cavities. *S. murarius* divides the cavity of the nest into the cells with double partitions and *A. parietinus* divides the cavity of the nest into the cells with single ones. *S. murarius* build monolinear cells and *A. parietinus* build monovoluminous ones. The length of the cells of *S. murarius* decreases gradually in the successive row of the cells of the nests. The length of the cells of *A. parietinus* does not change in the row of same sex cells, but the volume of the cells of the future females is one and a half time larger then males' one. The majority of the nests of *S. murarius* consist of the posterity of both sexes; the majority of the nests of *A. parietinus* consist of the cells with the same sex posterity. The monolinearity of the cells of *S. murarius*, the double partitions, the predomination of the nests with both sexes and the lesser degree of differentiation of the cells due to their sizes depending on the larva sex are considered as illustrations of the relatively low level of the development of the nest building instincts of this species in comparison with *A. parietinus*.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Курзенко Н. В. К вопросу об основных направлениях эволюции и филогении семейства Eumenidae (Hymenoptera. Vespoidea) // Параллелизм и направленность эволюции насекомых. – Владивосток, 1980. – С. 88–114.
2. Blüthgen P. Die Faltenwespen Mitteleuropas (Hymenoptera, Diploptera). – Berlin: Academie Verlag, 1961. – 247 s.
3. Iwata K. Evolution of insect. Comparative ethology of Hymenoptera. – Washington DC. – 1976. – 535 p.
4. Курзенко Н. В. Одиночные складчатокрылые осы семейства Eumenidae (Hymenoptera, Vespoidea) фауны СССР: Дис... канд. Биол. наук: 03.00.09. – Владивосток, 1978. – 339с.
5. Малышев С. И. К биологии одинокеров и их паразитов // Труды Русского энтомологического общества. – 1911. – № 2. – С. 1–58.
6. Godfrey S., Hilton D. Nesting biology of solitary wasps and bees in the Eastern Township region, Quebec // Can. Field-Natur. – 1997. – № 1. – Р. 1–8.
7. Казенас В. Л. Гнезда ос (Hymenoptera, Sphecidae, Vespidae) в стеблях шиповника и в тростниковых трубочках в Северном Прибалтийе. – Алма-Ата, 1976. – 7 с.
8. Ларіонов Є. Л., Вобленко О. С. Фауна ос родини Vespidae (Insecta: Hymenoptera) Центрального та східного полісся України // Изв. Харьков. энтомол. о-ва. – 2001 (2002). – Вып. 1–2. – С. 148–154.
9. Ларіонов Є. Л., Сенчило О. О. Видовий склад та живлення на квітах ос надроддини Vespoidea (Hymenoptera) району Середнього Придніпров'я // Вест. зоологии, Supplement. – 2000. – №14. – С.56–61.
10. Амолин А. В. К изучению фауны одиночных складчатокрылых ос подсемейства Eumeninae (Hymenoptera: Vespidae) Харьковской области // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона (Межведомств. сборн. науч. раб.). – 2002. – № 2. – С. 89–95.

11. Амолин А. В. Фауна ос-эвменин (Hymenoptera, Vespidae, Eumeninae) Юго-Восточной Украины // Загальна і прикладна ентомологія в Україні (Тез. доп. наук. ентомол. конф., присвяченої пам'яті члена кор. НАН України, д.б.н., проф. В. Г. Доліна, 15–19 серпня 2005 р.). – Львів, 2005б. – С. 29–31.
12. Фабр Ж. А. Оди́неры // Инстинкт и нравы насекомых. – Москва: Терра, 1993. – С. 187–207.
13. Мариковская Т. П. Искусственные гнездовья пчел и ос // Защита растений. – 1976. – №11. – С. 26.
14. Мариковская Т. П. Осы-энтомофаги в искусственных гнездовьях // Пчелиные-опылители сельскохозяйственных культур. – Алма-Ата: Наука, 1982. – 115с.
15. Иванов С. П. Стратегия выбора и использования полости гнезда дикими пчелами (Apoidea, Megachilidae) // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – Симферополь: ТНУ, 2001. – № 2: Серия «Биология». – С. 89–94.
16. Иванов С. П., Фатерыга А. В. Закономерности размерных соотношений ячеек в гнездах одиночных пчел и ос жильцов // Загальна і прикладна ентомологія в Україні (Тез. доп. наук. ентомол. конф., присвяченої пам'яті члена кор. НАН України, д.б.н., проф. В. Г. Доліна, 15–19 серпня 2005 р.). – Львів, 2005. – С. 101–102.
17. Иванов С. П. Возникновение и развитие гнездостроительных инстинктов пчел мегахилид (Hymenoptera, Megachilidae). // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – Симферополь: ТНУ, 2000. – № 2: Серия «Биология». – С. 42–56.
18. Иванов С. П. Факторы, влияющие на вес потомства, соотношение полов и число ячеек в гнездах диких пчел-опылителей *Osmia rufa* (Hymenoptera: Apoidea: Megachilidae) // Экосистемы Крыма, их оптимизация и охрана (Темат. сб. науч. тр.). – Симферополь: ТНУ, 2004. – Вып. 14. – С. 76–89.
19. Гутбир А. О классификации и развитии гнезд ос и пчел // Труды Русского энтомологического общества. – 1915. – № 7. – С. 1–57.
20. [Малышев С. И.] Malyshev S. I. Lebensgeschichte der Osmien (*Osmia* Latr.) (Hymen. Apoidea) // Zool. Jb. Abt. Syst. – 1937. – Н. 2. – S. 93–176.
21. Иванов С. П., Фатерыга А. В. Биология гнездования одиночной складчатокрылой осы *Syneuodermus egregius* (Hymenoptera: Vespidae: Eumeninae) в Крыму // Вестник зоологии. – В печати.

Надійшла до редакції 21.09.2005 р.

УДК: 612.821

**НЕЙРОДИНАМИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯТЫ СЛУХОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
У ЭКСТРА-ИНТРОВЕРТОВ***В.А. Романенко, Д.А. Кочура***Вступление**

Проблема восприятия стимулов различной модальности лицами различного пола, возраста и профессиональной принадлежности освещена достаточно широко [1, 2, 3]. Вместе с тем имеются лишь единичные работы [2], посвященные изучению взаимосвязей темпераментальных характеристик, порогов сенсорной чувствительности и механизмов нейродинамики. В связи с этим цель исследований заключается в определении нейродинамических механизмов чувствительности слухового анализатора у полярных по степени выраженности экстра- и интровертированности личностей.

Для достижения цели решали следующие задачи:

1. Изучали особенности процессов нейродинамики у экстра-интровертов.
2. Измеряли пороги чувствительности их слухового анализатора.
3. Определяли нейродинамические механизмы чувствительности слуховой системы у этих групп.

Методика и объем исследований

С целью решения поставленных задач у 75 женщин в возрасте 20-22 лет с помощью опросника Айзенка [4] определяли уровни экстра-интровертированности личности. Функциональное состояние слухового анализатора и механизмов нейродинамики изучали посредством психомоторных методик. С этой целью регистрировали время акустико-моторной реакции на пороговый раздражитель (ЛП АМР_{пор}), звук 40 ДБ (ЛП АМР₄₀), а также реакцию на движущийся объект (РДО). Показатели слуховой чувствительности измеряли на аудиометре. Генетически обусловленный темп движений определяли по значениям оптимального теппинга за 10 с. Значения максимального теппинга за то же время рассматривали как показатель силы возбуждения моторной коры [5]. Для оценки сбалансированности нервных процессов, лабильности возбуждения и торможения использовали кинематометрическую методику Е.П. Ильина [3]. Общемозговую лабильность оценивали по значениям критической частоты слияния световых мельканий (КЧССМ). Фактический материал обрабатывали с помощью стандартной программы «Excel». С учетом приближения выборок к закону нормального распределения для оценки достоверности различий использовали t-критерий Стьюдента.

Результаты исследований и их обсуждение

Для достижения цели исследований из общей выборки были выделены две группы женщин (n = 18) с ярко выраженными свойствами интро-экстраверсии (табл. 1). Эти личностные характеристики обуславливают особенности взаимодействия субъекта с социальной средой. Экстраверты включены в социум, ориентированы на объективные события и определение своего места в этих событиях. Интроверты полярно противоположны, их интересы связаны с собственным мироощущением. Они замкнуты и не адаптивны. В основе параметра экстра-интровертированности лежат взаимоотношения «информационной» и «мотивационной» систем регуляции.

Морфологическим субстратом «информационной» системы является фронтальная кора и гиппокамп, а «мотивационной» - миндалина и гипоталамус [6]. Физиологический механизм интровертированности заключается в особенностях лобно-ретикулярного комплекса, обеспечивающего длительную рециркуляцию возбуждения по кольцевым коммуникациям. При этом ретикулярная формация выступает в качестве генератора, а лобная - модулятора активности [1, 3, 5]. Этот комплекс задает энергию, темп и вариативность действий личности.

В соответствии с концепцией Г.Айзенка, основу шкалы экстра-интровертированности составляет общий уровень активации организма, что вполне сопоставимо со свойством эргичности [7], одним из показателей которой является генетически обусловленный темп движений [5]. Исходя из собственных исследований (табл. 1), у экстравертов в сравнении с интровертами оптимальный темп движений ниже, но выше способность к его увеличению, т.е. выше уровень эргичности по скоростному аспекту. В состоянии покоя у экстравертов срабатывает система регуляции со стороны лимбической системы и ретикулярной формации, которая снижает повышенный потенциал, и тем самым предоставляет возможность выхода энергии за счет включенности организма в решение заданных внешней средой задач. У интровертов недостаточная эргичность компенсируется повышенной неспецифической активацией [7], вследствие чего генетически обусловленный темп движений у них выше (табл. 1).

У экстравертов выше скорость генерации возбуждения и лабильность тормозных процессов. Эти процессы в существенной мере определяют чувствительность их слухового анализатора. Терминальные

пороги слухової сенсорної системи на тон частотою 500 і 100 Гц у екстравертів понижені (табл. 1) і знаходяться в обернутій залежності від показателів AMP_{40} ($r = -0,3$), $AMP_{пор}$ ($r = -0,6$), РДО ($r = -0,3$), сили возбуждення ($r = -0,4$), балансу гальмування і возбуждення ($r = -0,4$). Прямі залежності ($r = 0,3$) характерні для лабільності возбуждення. У інтровертів подібних зв'язей менше. Регуляція їх термінальних порогів визначається рівнем загальної лабільності ($r = -0,3$), силою ($r = 0,3$), лабільністю гальмівних ($r = 0,4$) і збудительних процесів ($r = -0,5$).

Таблиця 1.

Показатели чувствительности слухового анализатора и процессов нейродинамики у экстра-интровертов*

Показатели		Группы	
		экстраверты	интроверты
		$\bar{x} \pm m$	$\bar{x} \pm m$
Оптимальный теппинг за 10 с, ед.		37,9 $\pm$ 2,50	46,8 $\pm$ 2,12
Разница максимального и оптимального теппинга за 10 с, %		35,6 $\pm$ 4,60	19,3 $\pm$ 3,96
Лабильность процессов торможения, ед		2,1 $\pm$ 0,24	0,4 $\pm$ 0,23
Терминальный порог слуховой чувствительности, ДБ	при частоте звука 500 Гц	74,9 $\pm$ 3,03	87,5 $\pm$ 1,32
	при частоте звука 1000 Гц	76,6 $\pm$ 2,28	89,6 $\pm$ 2,96
Время переносимости звука при частоте 500 Гц на уровне терминального порога, с		30,7 $\pm$ 4,01	51,8 $\pm$ 4,50
Экстравертированность, баллы		17,4 $\pm$ 0,8	7,8 $\pm$ 0,7

* Достоверность различий на уровне $0,01 < p < 0,05$

Полярные по личностным характеристикам группы отличаются и толерантностью к действию звука на уровне терминальных порогов. У экстравертов время переносимости звука на частоту 500 Гц существенно (14,5%) меньше и отрицательно коррелирует с показателями силы возбуждения коркового отдела слухового анализатора ($r = -0,6$) и лабільности гальмівних процесів ($r = -0,7$). Прямі залежності характерні для показателів виносливості нервної системи ($r = 0,7$) і загальної лабільності мозку ($r = 0,5$).

Те ж залежності, але більш низького рівня ($0,3 < r < -0,5$) характерні і для групи інтровертів. Очевидно, толерантність груп екстра-інтровертів к дії екстремальних звукових стимулів визначається загальними і частними властивостями нервної системи. Більшій толерантності відповідають високі рівні виносливості нервної системи і загальної лабільності, низька лабільність гальмівних процесів і сила збудження в корковому відділі слухового аналізатора.

Визначення загальносистемних і частних властивостей нервної системи і їх взаємозв'язей з показателями сенсорної системи у екстра-інтровертів дозволяє зробити певні висновки.

Выводы

1. Загальними механізмами регуляції термінальних порогів слухової сенсорної системи є частинні і загальносистемні властивості мозку. Домінування частинних властивостей в регуляції порогів більш виражено для групи екстравертів. Висота порогів у них знаходиться в обернутій залежності від сили і швидкості генерації збудження в слуховій корі і балансу нервних процесів, і в прямій - від лабільності збудження. Для екстравертів характерні понижені термінальні пороги і менше в порівнянні з інтровертами, час переносимості звуку на рівні цих порогів.

2. Регуляція термінальних порогів у інтровертів визначається рівнем загальної лабільності, силою і лабільністю процесів гальмування і збудження в слуховій корі.

3. Толерантність к дії екстремальних звукових стимулів визначається прямою залежністю з загальної лабільністю і виносливістю нервної системи, і в обернутій - з рівнем лабільності мозкових процесів і силою збудження коркового відділу слухового аналізатора.

РЕЗЮМЕ

При вивченні особливостей сприйняття і переробки інформації слуховою сенсорною системою в екстра- і інтровертів встановлено, що висота термінальних порогів слухового аналізатора і час стерпності звуку на рівні цих порогів нижче в екстравертів. Чутливість на рівні термінального порога в них зв'язана пропорційною залежністю із силою і швидкістю генерації збудження в слуховій корі. В інтровертів регуляція термінальних порогів обумовлена рівнем загальної лабільності і швидкістю генерації збудження в сенсорній корі.

SUMMARY

The article is devoted to the study of information's perception and processing in auditory sensory system in extravertes and introverts. There are demonstrated, that upper threshold of audibility lower in extravertes. Upper threshold's height in extravertes proportionate to strength and rate of cortex excitation's generation. Upper threshold's regulation in introverts is depended by level of brain lability and by rate of cortex excitation's generation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров Ю.И. Психофизиология. Учебник для вузов. – СПб: Питер, 2001. – С.44, 54-56.
2. Бардин К.В. Пороговая проблема в классической и современной психофизике. // Проблемы психофизики. – М.: Наука, 1974. – С.18-34.
3. Ильин Е.П. Дифференциальная психофизиология. – СПб.: Питер, 2001. – 464 с.
4. Айзенк Г.Ю. Проверьте свои способности. – М., 1972. – 204 с.
5. Русалов В.М., Калашников С.В. О соотношении пластичности психических процессов с интегральными факторами биоэлектрической активности мозга человека // Индивидуально-психологические различия и биоэлектрическая активность мозга человека / Под ред. Русалова В.М. – М.: Наука, 1988. – С.5-55.
6. Симонов П.В. Мотивированный мозг. – М.: Наука, 1987. – С.138.
7. Бэрон Р. Ричардсон Д. Агрессия. – СПб: Питер, 2001. – 352 с.

Надійшла до редакції 04.10.2005 р.

УДК 612.821.6

**ОЦЕНКА ПСИХОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ТЕСТЕ
«ПРИПОДНЯТЫЙ КРЕСТООБРАЗНЫЙ ЛАБИРИНТ» НА ФОНЕ ЭМОЦИОНАЛЬНОГО
СТРЕССА РАЗЛИЧНОЙ ЭТИОЛОГИИ**

Г.А. Балакирева

Настоящей проблемой современного общества является депрессия. Четкий механизм возникновения этого психического отклонения еще не ясен до конца. Для эффективной борьбы с депрессией необходимо знать не только причину и механизм ее возникновения, но и уметь выделять индивидуумов, склонных к ней.

Разносторонние и многочисленные исследования по наследованию психических болезней и патологических особенностей поведения животных показали, что генотип и среда играют роль в происхождении той или иной патологии. Доказательства наследственной природы психических болезней и патологических признаков поведения у животных не дают представлений о дальнейших путях изучения этиологических факторов и механизмов, лежащих в их основе. Связи между нарушениями поведения у животных и дефектами в строении какой-либо структуры мозга непросты. Это связано с большой гетерогенностью этих наследственных нарушений и сложностью связей их с дефектами в поведении. Исследованием роли генетической изменчивости в формировании поведения занимается генетика поведения — научное направление, развивающееся в области пересечения интересов физиологии поведения, нейроморфологии, генетики, а в последнее время и молекулярной биологии.

Несомненно, что для успеха генетического исследования, например способности животного к обучению, необходимо выбрать такой поведенческий признак, который представлял бы собой естественную «единицу» той или иной формы поведения. Как уже упоминалось, в генетических исследованиях поведения наиболее часто используют линии лабораторных грызунов — крыс и мышей. Очевидно, что для проведения исследований по генетике поведения мышей и крыс следует быть основательно знакомым с их поведением. Кроме того, важно помнить, что в основе генетического подхода лежит выявление изменчивости (вариативности) признаков. Суть генетического подхода состоит в оценке размаха изменчивости признака у данного вида, популяции или группы особей и в анализе происхождения этой изменчивости [1, 2].

В период накопления фактов в генетике поведения внимание исследователей привлекали разные признаки, характеризующие поведение: предрасположенность к судорогам, общая возбудимость, локомоторная активность, ориентировочно-исследовательские реакции, разные аспекты репродуктивного поведения, классические и инструментальные условные реакции, чувствительность к действию фармакологических веществ. Опыт, накопленный в первый период развития генетики поведения, можно суммировать следующим образом.

Для исследования роли генотипа в формировании поведения следует выбирать:

- признаки, которые легко поддаются количественному учету (например, четкие видоспецифические движения — чистка шерсти или «стойки» у грызунов);
- признаки, которые легко измерить по степени их выраженности (например, уровень локомоторной активности, измеряемый по длине пройденного животным пути за фиксированное время опыта) [3, 4].

Многие признаки поведения сильно зависят от ряда внешних по отношению к нервной системе факторов, например от сезона года и/или от гормонального фона. Это вызывает дополнительные трудности при проведении генетических исследований.

Индивидуальные особенности в проявлении любых признаков, а именно, связанных с функцией ЦНС, складываются из двух главных компонентов: особенностей генотипа индивида и тех влияний, которые оказывают на него внешние условия на всех этапах онтогенеза [5, 6, 7, 8].

В начале 90-х годов в области нейроэтологии тревожности наметилась новая тенденция. Все большее число авторов старалось уйти от чрезмерной механистичности и жесткости применяемых тестов путем изучения спонтанного поведения животных в условиях довольно умеренного стресса. Чрезвычайную популярность для изучения тревожности приобретают известные ранее «общеповеденческие» тесты, основанные на помещении животного в незнакомую ситуацию новизны — открытого поля, норковой камеры и другие. Животных в таких моделях освещали лампами, поднимали на высоту, помещали рядом с объектом и т.д. [9, 10, 11]. Постепенно популярность приобретает еще один тест — крестообразный приподнятый лабиринт. Данный тест предназначен для изучения ориентировочной реакции и элементарной рассудочной деятельности животного (по критерию способности к упорядоченному исследованию лабиринта), помещенного в незнакомую обстановку. Любой поведенческий акт тревожного животного является результатом сочетания потенциальной поведенческой реакции с возможностью ее реализовать. Можно утверждать, что "на выходе" мы видим лишь те поведенческие реакции, которые животное реши-

лось (или было в состоянии) реализовать. Иными словами, помимо фактора собственно тревожности, в формировании тревожного поведения важную роль играет фактор решительности. То есть, решительность-нерешительность животного носит врожденный характер (с этим, например, охотно согласятся работающие с людьми психологи) [12, 13, 14].

Целью исследования явилось определение фенотипических отличий в поведении исследуемых животных, и выделить среди них склонных к возникновению депрессии.

В эксперименте использовался тест «возвышенный крестообразный лабиринт». Лабиринт состоит из двух закрытых (огороженных с двух сторон) и двух открытых рукавов, расположенных крестообразно. За 5 минут до тестирования животных переносили в экспериментальную, тускло освещенную комнату. Во время проведения тестирования экспериментальное животное помещали в центр лабиринта в положении носом в закрытый рукав. На протяжении 5 минут производилось наблюдение за поведением крысы. Регистрировались следующие показатели и параметры:

- время нахождения животного в открытом пространстве лабиринта (центр + открытые рукава);
- количество выходов в открытое пространство;
- количество выглядываний из закрытых рукавов.

Эксперимент проводился на половозрелых самцах и самках (24 и 25 особей соответственно) беспородных крыс в возрасте 2,5-3 месяцев массой 200-330 грамм. Экспериментальные животные содержались в виварии при стандартных условиях. Об уровне тревожности судили по числу выходов на открытые лучи, суммарной продолжительности нахождения на открытых лучах, длительности пассивного поведения и числу дефекаций. К изучаемым популяциям были применены две модели стресса – социальная изоляция и иммобилизация. Социальная изоляция представляет собой помещение экспериментального животного на 72 часа в отдельную клетку. На третьи сутки крыса подвергалась тестированию в условиях «открытого поля», после чего животное возвращалось обратно в общую клетку. Через 10 суток это животное подвергалось иммобилизационному стрессу: на протяжении 10 суток крысу помещали на 2 часа в индивидуальные пластмассовые клетки-пеналы, на 10-е сутки животное тестировали в вышеперечисленных тестах.

Полученные данные обрабатывались общепринятыми методами математической статистики с использованием непараметрического U – критерия Манна-Уитни для оценки достоверности результатов.

Малое время пребывания животных в открытых рукавах возвышенного крестообразного лабиринта традиционно рассматривают как показатель тревожности. Кроме того, к показателям тревожности относят число выходов в открытые рукава лабиринта. То есть, животное, чаще выходящее в открытые рукава крестообразного лабиринта за время тестирования, считается менее тревожным.

Как показали результаты исследования поведения крыс в лабиринте, количество выходов в его пространство не отражает состояние тревожности у тестируемых животных, в то время как количество выглядываний, наряду со временем нахождения в открытой части лабиринта, могут говорить о наличии тревожности у тестируемых особей [12, 11].

Согласно традиционной оценке тревожности в крестообразном лабиринте относительно малое время пребывания в его открытой части дает основание отнести таких крыс к группе тревожных животных. К показателям тревожности относят и частое выглядывание из закрытых рукавов лабиринта. Можно предположить, что этот показатель является характерной формой проявления тревожности [9,12].

По времени нахождения в открытом пространстве лабиринта исследуемых животных можно разделить на три группы с различным уровнем тревожности (рис. 1,2):

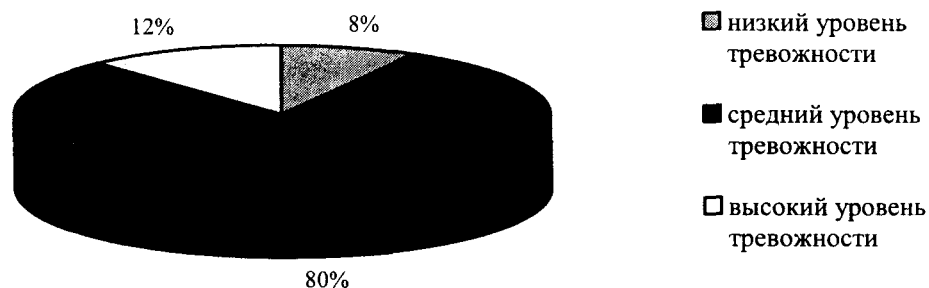


Рис. 1. Распределение самок в популяции на группы по уровню тревожности (контроль)

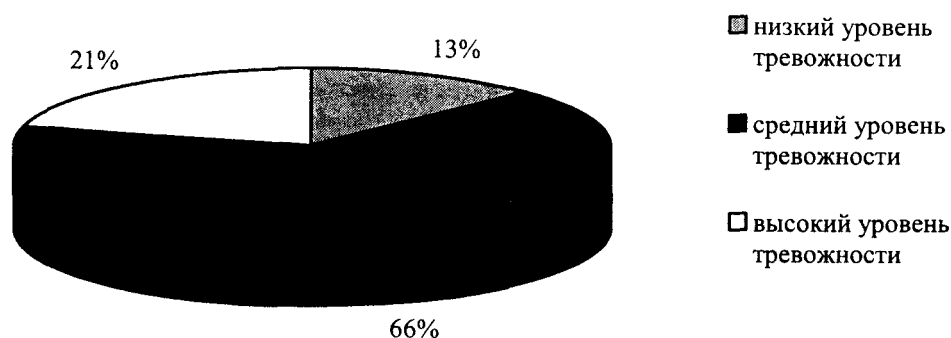


Рис. 2. Распределение самцов в популяции на группы по уровню тревожности (контроль)

Психодинамические характеристики исследуемых популяций после применения к экспериментальным животным двух моделей эмоционального стресса претерпели ряд существенных изменений.

В группе животных с низким уровнем тревожности наблюдались наибольшие отклонения от значений контроля. Так, после социальной изоляции время нахождения в открытой части лабиринта у самок возросло на $52,7 \pm 7,76\%$ ($p_U < 0,05$), а у самцов – на $62,45 \pm 7,92\%$ ($p_U < 0,05$); количество выглядываний, характеризующие эмоциональное состояние животного, возросло на $54,6 \pm 9,43\%$ ($p_U < 0,05$) у самок и на $20 \pm 4,36\%$ ($p_U < 0,05$) у самцов (рис. 1, 2). Группа животных с высоким уровнем тревожности характеризовалась, напротив, снижением фиксируемых показателей по сравнению с контрольными измерениями. Наблюдалось снижение количества выглядываний из закрытых рукавов лабиринта у самок на $46,4 \pm 7,48\%$ ($p_U < 0,05$) и у самцов на $80 \pm 13,33\%$ ($p_U < 0,05$); время нахождения животных в открытом пространстве сократилось на $84,3 \pm 16,08$ ($p_U < 0,05$) и $82,7 \pm 14,43\%$ ($p_U < 0,05$) у самок и самцов соответственно. В группе крыс со средним уровнем тревожности наблюдалось как увеличение фиксируемых параметров, так и снижение. Так, у части особей группы наблюдалось снижение времени нахождения в открытых рукавах лабиринта на $52,3 \pm 8,36\%$ ($p_U < 0,05$) у самок и $54,6 \pm 8,07\%$ ($p_U < 0,05$) у самцов и количества выглядываний на $42,4 \pm 6,47\%$ и $17,2 \pm 4,05\%$ у самок и самцов соответственно. У другого числа особей этой группы отмечалось увеличение только по показателю количества выглядываний на $15,4 \pm 4,33\%$ у самок и $18,45 \pm 4,11\%$ ($p_U < 0,05$) у самцов. По времени нахождения крыс в открытой части лабиринта достоверных отличий от значений контроля не зафиксировано.

Выводы. Изучение поведенческих реакций в популяции самок и самцов позволило разделить животных по их предрасположенности к развитию психической депрессии на три группы, содержащие различное количество особей. Исследуемые популяции самок и самцов при тестировании в контрольных условиях разделены на субпопуляции по уровню тревожности. Количество особей с низким уровнем тревожности в популяции самок составило 8%, в популяции самцов – 12,5%; количество особей со средним уровнем тревожности – соответственно 80% и 66,7%; с высоким уровнем тревожности – 3% и 20,8%.

Учитывая, что экспериментальные животные содержались в одинаковых условиях с момента рождения, проведенный эксперимент позволил сделать вывод о том, что предрасположенность к развитию психической депрессии является генетически детерминированной. Примененные модели психической депрессии оказали различное влияние на исследуемые популяции животных. Модель иммобилизации оказалась более жесткой для экспериментальных животных, что подтверждалось более выраженным снижением поведенческой активности крыс по сравнению с социальной изоляцией. Примененные модели психической депрессии оказали различное влияние на исследуемые популяции животных. Модель иммобилизации оказалась более жесткой для экспериментальных животных, что подтверждалось более выраженным снижением поведенческой активности крыс по сравнению с социальной изоляцией.

РЕЗЮМЕ

Досліджено поведінкові характеристики і схильність експериментальних тварин до розвитку психічної депресії. Використовуючи методику тестування «піднятий хрестоподібний лабіринт», дана популяція розділена на групи з різним рівнем активності. З огляду на, що експериментальні тварини утримувалися в однакових умовах з моменту народження, експеримент дозволив зробити висновок, що схильність до розвитку психічної депресії є генетично детермінованою. Застосовані моделі психічної депресії вплинули на досліджувані популяції тварин. Модель імобілізації виявилася більш твердою для експериментальних тварин, що підтверджувалося більш вираженим зниженням поведінкової активності пацюків у порівнянні із соціальною ізоляцією.

SUMMARY

The behavioral characteristics and predisposition of the experimental animals to the development of psychical depression with the use of the testing method "The elated cruciate maze" have been investigated. The given population is divided into the groups with a different level of activity. Taking into account that the experimental animals have been kept in the same conditions since the moment of their birth, the experiment permitted to draw the conclusion that the predisposition is genetically determined. The applied models of psychical depression made a different impact on the investigated animal population. The model of immobilization proved to be harder for the experimental animals, that was proved by a more expressed movement of the behavioral activity of the rats in comparison with the social isolation

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шарова Е.В., Новикова М.Р., Куликов М.А., Шишкина Л.В., Сидоров Б.М., Мельников А.В. Реакции мозга крыс на острое стволное повреждение в динамике показателей церебральной электрической активности // Журн. высш. нервн. деят. им. И.П.Павлова. – 2003. – Т.53, № 2. – С.228-239.
2. Sosnovsky A.S., Kubatiev A.A. Decreased platelet aggregability in rats after immobilization stress // Stress medicine. – 1993. – V. 9, №. 4. – P. 207-214.
3. Фресс П. Эмоции // Экспериментальная психология. – 1975. – Вып. 5. – С. 111-196.
4. Benes B., Benesova O., Frankova S., Tikal K. Behavioural and biochemical characteristics of rats genetically selected for high and low activity and defecation rates // 2nd Intern. Congress of C. I. A. N. S. Prague, Abstracts. – 1975. – V. 1. – P.249-253.
5. Бочков П.П. Генетика человека и наследственная патология. – М.: Наука, 1978. – 246 с.
6. Вайтбрехт Х. Депрессивные и маниакальные эндогенные психозы. – М., 1967. – С. 59-102.
7. Елисеев Ю.И. К клинической динамике реактивной депрессии // Журн. невропатологии и психиатрии. – 1981. – Т. 66, № 12. – С. 1841-1848.
8. Юматов Е.А., Мещерякова О.А. Прогнозирование устойчивости к эмоциональному стрессу на основе индивидуального тестирования поведения // Журн. высш. нервн. деят. им. Павлова. – 1990. – Т. 40, №3. – С. 575-580.
9. Буреш Я., Бурешова О., Хьюстон Дж. П. Методики и основные эксперименты по изучению мозга и поведения / Под. ред. А.С.Батуева. – М., 1992. – 524 с.
10. Слоним А.Д. Среда и поведение. Л.: Наука, 1976. – 354 с.
11. Ватаева Л.А. Возрастные изменения уровня тревожности у самцов и самок крыс при тесте приподнятого крестообразного лабиринта // Журн. эвол. биохим. и физиол. – 2003. – Т.39. – №4. – С.379-383.
12. Хайнд Р. Поведение животных. – М.: Мир, 1975. – 855 с.
13. Ковалев Ю.В., Золотухина О.Н. Депрессия, клинический аспект. – М.: Медицина, 2001. – 356 с.
14. Юматов Е.А., Мещерякова О.А. Прогнозирование устойчивости к эмоциональному стрессу на основе индивидуального тестирования поведения // Журн. ВНД. – 1990 г. – Т. 40. – № 3. – С. 575-578.

Надійшла до редакції 28.09.2005 р.

**ЭНЕРГЕТИКА МЫШЕЧНОГО СОКРАЩЕНИЯ У БЕЛЫХ КРЫС
В ДИНАМИКЕ РАЗВИТИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ГИПЕРТИРЕОЗА
(исследование *in situ*)**

С.Г.Панфилова, В.И.Соболев

Введение. Тиреоидные гормоны (йодтиронины) обладают широким спектром действия на гомеостатический организм и, в частности, на скелетные мышцы. Под влиянием гормонов щитовидной железы оказываются физико-химические свойства биологических мембран [1], что во многом определяет нормальное функционирование клеток. Высокие дозы тиреоидных гормонов приводят к функциональным нарушениям в скелетной мускулатуре [2, 3]. Это касается в первую очередь характера изменения силы мышечных сокращений и утомляемости скелетных мышц. Несмотря на большое количество исследований, посвященных изучению характера действия йодтиронинов на физиологические процессы в скелетных мышцах, многие аспекты остаются все еще недостаточно ясными [4]. В первую очередь это относится к таким аспектам проблемы, как взаимоотношения между физиологическими и патофизиологическими дозами тиреоидных гормонов. Ответ на этот принципиальный вопрос может быть получен в экспериментах с исследованием эффектов действия тиреоидных гормонов на скелетную мышцу в ходе развития экспериментального гипертиреоза.

Целью работы явилось исследование эрготропной функции скелетных мышц белых крыс в динамике развития экспериментального гипертиреоза.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования в нашей работе была выбрана скелетная мышца белых крыс. Лабораторные животные данного вида широко используются при изучении механизмов действия гормонов. Среди многочисленных методологических подходов, используемых при исследовании физиологических механизмов действия гормонов, в нашей работе был применен классический метод - метод создания модели гиперфункции щитовидной железы. Для решения задач, поставленных в нашей работе, наиболее приемлемым является метод экзогенного введения тиреоидного гормона, количество которого может быть легко контролируемым и дозированным.

Второй принципиально важный вопрос, возникший при определении методических подходов, используемых в нашей работе, был связан с выбором собственно модели формирования экспериментального гипертиреоза. В нашей работе была выбрана следующая модель формирования состояния экспериментального гипертиреоза: в течение 15 суток каждый день по одной подкожной инъекции трийодтиронина в физиологическом растворе объемом 0.3-0.4 мл в дозе 50 мкг/кг в сутки.

Все эксперименты были проведены на взрослых белых крысах-самцах массой 250-300 г. Все животные первоначально были разделены на 16 групп по 10 животных в каждой. Животные первой группы были контрольными, и совместно с опытными крысами содержались в условиях вивария при температуре 24-26°C, получая стандартный корм. У крыс второй группы вызывался экспериментальный гипертиреоз путем подкожного введения водного раствора трийодтиронина (Т₃) в дозе 50 мкг/кг в сутки (одна инъекция – 1Т₃-группа). Вторая группа (10 крыс) получала 2 инъекции трийодтиронина (2Т₃-группа), третья группа (10 крыс) – 3 инъекции (3Т₃-группа), четвертая (10 крыс) – 4 инъекции (4Т₃-группа) и т.д. вплоть до животных группы "15Т₃", получавших 15 инъекций гормона щитовидной железы.

Среди многочисленных подходов, используемых при изучении биоэнергетики сокращения скелетных мышц, нами были выбран метод измерения в условиях *in situ* выполненной мышцей внешней работой [4].

Экспериментальная установка состояла из эргометрического канала и компьютерного самописца. Эргометрический канал представлен потенциометрическим датчиком. Сигнал разбаланса от системы датчика усиливался и регистрировался компьютерным самописцем, который позволял в дальнейшем измерить амплитуду сокращения мышцы и точное время, необходимое для развития максимального укорочения скелетной мышцы.

Ход опыта был следующим. Животное наркотизировалось (этамилал натрия в/б в дозе 50 мг/кг внутривенно), а затем фиксировалось в станке установки. Далее отпрепаровывался малоберцовый нерв, который в дальнейшем помещался в погружной электрод. С помощью шелковой нити стопа задней лапы животного крепилась к потенциометрическому датчику (датчик перемещения). Масса груза, который поднимала мышца, составляла 100 г.

Во всех опытах величина электрического раздражения нервно-мышечного препарата (стимулятор ЭСЛ-1) выбиралась выше пороговой (1 В), что позволяло передней большеберцовой мышце сокращаться с предельной силой. Длительность нанесения электрического раздражения составляла 2 с. Этого времени, как показали последующие опыты, было достаточно для развития максимального укорочения мышцы.

В ходе обработки полученных данных измерялись максимальная амплитуда укорочения мышцы и время, необходимое для максимального сокращения мышцы. Эти два параметра позволяли в дальнейшем рассчитать работу, выполненную мышцей при сокращении с грузом 100 г, и мощность, с которой выполнялась данная работа.

При проведении исследований придерживались общепринятых правил работы с лабораторными животными.

Результаты исследования и их обсуждение. Для оценки степени выраженности экспериментального гипертиреоза наиболее адекватным критерием является значение температуры тела [4,5]. У белых крыс температура тела, как правило, характеризуется ректальной температурой. По нашим данным, в ходе развития экспериментального гипертиреоза путем ежедневных инъекций гормона щитовидной железы трийодтиронина ректальная температура тела животных неуклонно повышалась. Так, по данным таблицы 1 видно, что исходное значение ректальной температуры у крыс контрольной группы составляло $37.8 \pm 0.1^\circ\text{C}$. В ходе развития экспериментального гипертиреоза она постепенно нарастала и к концу периода проведения экспериментов достигала $40.6 \pm 0.3^\circ\text{C}$, или увеличивалась на $2.8 \pm 0.31^\circ\text{C}$ ($P < 0.05$).

Таблица 1. Значение ректальной температуры ($^\circ\text{C}$) у белых крыс при различных моделях экспериментального гипертиреоза

Конт- роль	Число инъекций трийодтиронина														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
37.8 ± 0.1	37.8 ± 0.1	37.9 ± 0.1	38.1 ± 0.1	38.3 ± 0.1	38.6 ± 0.1	38.8 ± 0.1	39.2 ± 0.2	39.7 ± 0.2	40.0 ± 0.2	40.3 ± 0.2	41.4 ± 0.2	41.5 ± 0.2	41.4 ± 0.2	40.9 ± 0.2	40.6 ± 0.3
Разница к контролю	0.0 ± 0.14	$+0.1 \pm 0.14$	$+0.3 \pm 0.14^*$	$+0.4 \pm 0.14^*$	$+0.8 \pm 0.14^*$	$+1.0 \pm 0.14^*$	$+1.4 \pm 0.14^*$	$+1.9 \pm 0.22^*$	$+2.2 \pm 0.22^*$	$+2.5 \pm 0.22^*$	$+3.6 \pm 0.22^*$	$+3.7 \pm 0.22^*$	$+3.6 \pm 0.22^*$	$+3.1 \pm 0.22^*$	$+2.8 \pm 0.31^*$

Примечание: * - различия статистически достоверны ($P < 0.05$)

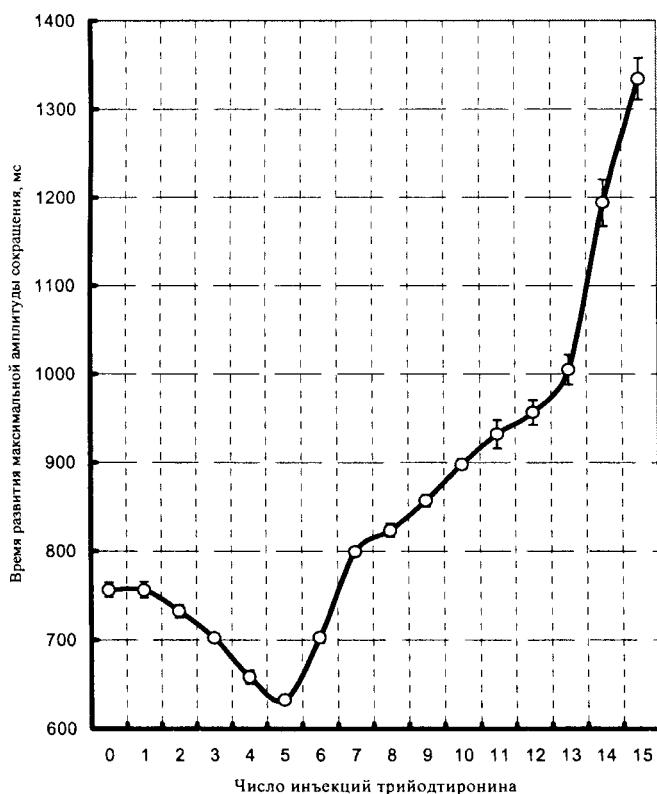


Рис. 1. Время развития максимального сокращения мышцы (мс) в ходе формирования гипертиреоза

Таким образом, результаты измерения температуры тела у экспериментальных животных позволили утверждать, что использованная модель введения трийодтиронина вызвала четкие однонаправленные изменения со стороны температуры тела, что свидетельствует о формировании состояния экспериментального гипертиреоза разной степени выраженности.

Одной из задач настоящей работы явилось изучение характера влияния экспериментального гипертиреоза на такой показатель энергетики мышечного сокращения, как время, необходимое для развития максимального укорочения мышцы. Результаты измерения представлены в табл. 2 и на рис. 1. Как видно из представленных данных, у контрольной группы животных показатель времени развития максимальной амплитуды сокращения составлял 756 ± 8.1 мс. В ходе формирования разных стадий экспериментального гипертиреоза Рис. 1 Характер изменения параметра "времени развития максимальной амплитуды сокращения" в ходе формирования экспериментального тиреотоксикоза значение данного показателя претерпевало определенные изменения. Так, первоначально значение анализируемого

Таблиця 2. Динаміка досліджуваних показників у білих крыс в процесі розвитку експериментального гіпертиреоза

Конт- роль	Число инъекцій трийодтироніна														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Время развития максимального укорочения мышцы, мс															
756±8.1	754±8.9	732±7.2	702±4.5	658±7.6	632±3.7	702±5.4	799±5.2	823±7.7	857±6.6	898±6.0	932±16	956±14	1005±16.9	1197±26.2	1334±23.7
Разница к контролю -2±12 -0.2% P>0.05	-24±10.8 -3.2% P<0.05	-56±9.3 -7.4% P<0.05	-98±11.1 -12.9% P<0.05	-124±8.9 -16.4% P<0.05	-54±9.7 -7.1% P<0.05	+43±9.6 +5.7% P<0.05	+67±11.7 +8.8% P<0.05	+101±10 +13.3% P<0.05	+142±10 +18.8% P<0.05	+176±17 +23.3% P<0.05	+200±16 +26.4% P<0.05	+249±18 +32.9% P<0.05	441±27.4 58.3% P<0.05	+580±25 +76.7% P<0.05	
Работа, выполненная мышцей при максимальной амплитуде сокращения, мДж															
21.3±0.48	21.8±0.44	23.7±0.52	25.8±0.47	27.4±0.41	24.8±0.37	25.4±0.39	19.8±0.98	19.5±0.59	21.4±1.09	18.6±1.33	19.1±0.61	16.5±0.71	15.4±0.86	13.3±0.93	11.9±1.00
Разница к контролю +0.5±0.65 +2.3% P>0.05	+2.4±0.71 +11.3% P<0.05	+4.5±0.67 +21.1% P<0.05	+6.1±0.63 +28.6% P<0.05	+3.5±0.61 +16.4% P<0.05	+4.1±0.62 +19.2% P<0.05	-1.5±1.09 -8.9% P>0.05	-1.8±0.76 -8.4% P<0.05	+0.1±1.19 +0.5% P>0.05	-2.7±1.41 -12.7% P>0.05	-2.2±0.78 -10.3% P<0.05	-4.8±0.86 -22.5% P<0.05	-5.9±0.98 -27.7% P<0.05	-8.0±1.05 -37.5% P<0.05	-9.4±1.11 -44.1% P<0.05	
Мощность мышечной работы, мВт															
28.5±0.85	29.0±0.68	32.4±0.78	36.5±0.67	41.7±0.91	39.1±0.60	36.2±0.83	24.9±1.46	23.7±1.04	24.9±1.20	21.2±1.86	20.6±0.84	17.2±0.66	15.4±0.96	11.3±1.01	8.9±0.84
Разница к контролю +0.5±1.09 +1.8% P>0.05	+3.9±1.15 +13.7% P<0.05	+7.0±1.08 +24.5% P<0.05	+13.2±1.24 +46.3% P<0.05	10.6±1.04 +37.2% P<0.05	7.7±1.19 +27% P<0.05	-3.6±1.69 -12.6% P<0.05	-4.8±1.34 -16.8% P<0.05	-7.3±2.04 -25.6% P<0.05	-3.6±1.47 -12.6% P<0.05	-7.3±2.04 -25.6% P<0.05	-7.9±1.19 -27.7% P<0.05	-11.3±1.28 -39.6% P<0.05	13.1±1.28 -45.9% P<0.05	-17.2±1.32 -60.3% P<0.05	-19.6±1.43 -68.8% P<0.05

показателя заметно снижалось и после 5-й инъекции составило 632 ± 3.7 мс, т.е. сократилось на 124 ± 8.9 мс (-16.4%, $P < 0.05$). Следовательно, на данном этапе экспериментального гипертиреоза передняя большеберцовая мышца белых крыс сокращалась с большей скоростью, т.е. достигала максимальной амплитуды сокращения в более короткие сроки. Это свидетельствует об активации функциональной способности скелетной мышцы.

Однако вместе с развитием экспериментального гипертиреоза отмеченная закономерность изменялась на прямо противоположную. Действительно, уже к 7-й инъекции трийодтиронина показатель времени развития максимального сокращения повышался и составил 799 ± 5.2 мс, или становился на 43% больше исходного (756 ± 8.1 мс). Еще большие различия отмечены у животных, получавших 15 инъекций гормона (рис.1).

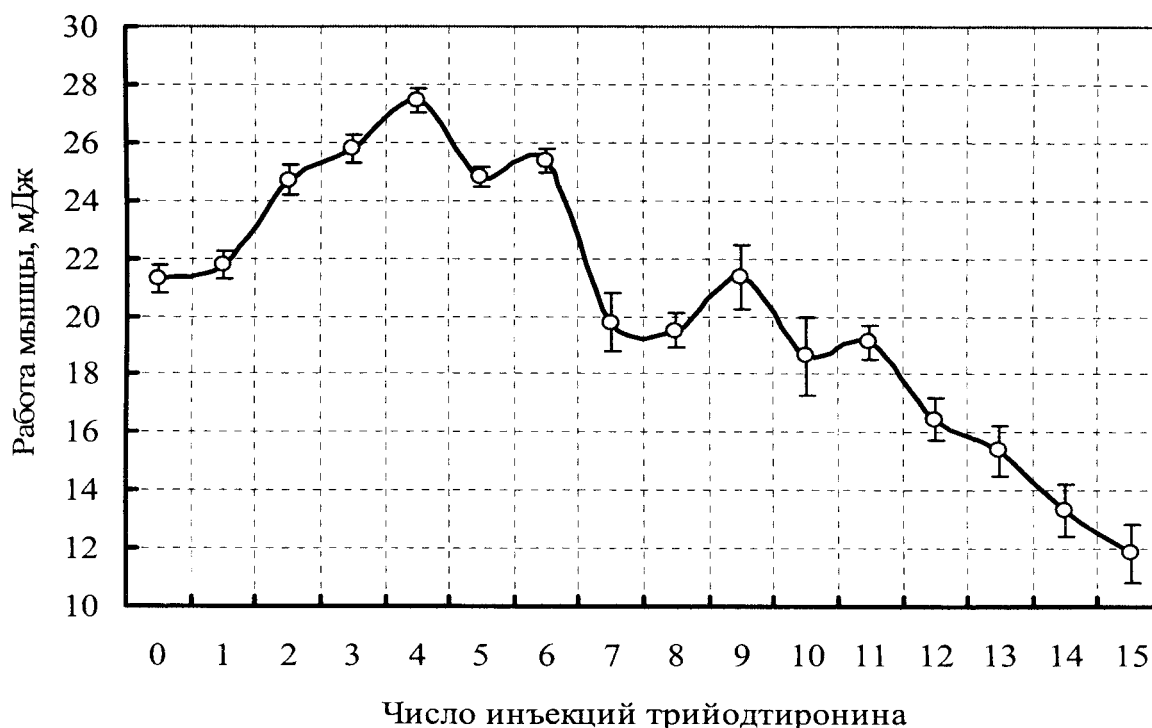


Рис.2. Работа (мДж), выполненная мышцей при максимальной амплитуде сокращения

Таким образом, на ранних стадиях развития экспериментального гипертиреоза наблюдается повышение лабильности мышцы, что выражается в укорочении времени достижения максимальной амплитуды сокращения, а с развитием тиреотоксикоза скелетная мышца не только теряла высокую лабильность, но и существенно ее снижала (в отмеченном случае на 76,7%).

На следующем этапе анализа полученных данных представляют интерес результаты, полученные при измерении величины внешней работы, выполненной мышцей при подъеме груза массой 100 г. Цифровой материал представлен в таблице 2 и иллюстрирован рисунком 2. Напомним, что характер использованной методики позволял вычислить работу, произведенную мышцей, на основании измерения высоты, на которую был поднят груз массой 100 г.

Результаты анализа данных эргограмм показали, что исходная величина работы, выполненная мышцей у контрольных животных, составляла 21.3 ± 0.48 мДж. В ходе развития экспериментального гипертиреоза со стороны данного показателя наблюдались определенные закономерности. Во-первых, на ранних стадия формирования состояния гипертиреоза (до 4-й инъекции) мышца животных была в состоянии выполнять большее количество внешней работы. Так, к данному периоду времени мышца при сокращении с грузом 100 г. выполняла работу, равную 27.4 ± 0.41 мДж, что было на 28.6% больше исходного уровня, регистрируемого у контрольных крыс. Следовательно, на данном этапе развития состояния экспериментального гипертиреоза скелетная мышца белых крыс приобретала большую способность к выполнению внешней работы.

Во-вторых, при углублении состояния гипертиреоза способность к выполнению высокого уровня внешней работы постепенно утрачивалась и к 9-й инъекции трийодтиронина, когда ректальная температура достигала

уровня $40.0 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, м'язи при скороченні з грузом 100 г. виконували роботу, рівну рівню контролю. Ще більші зміни з боку ерготропної функції скелетної м'язи білих крыс спостерігалися при формуванні високої ступені вираженості експериментального гіпертиреозу. Дійсно, по даним табл.2 і Рис.2, видно, що к кінцю періоду циклу введення трийодтирину (15-я ін'єкція гормону) зовнішня робота м'язу становилася на 44% нижче вихідного, контрольного, рівня.

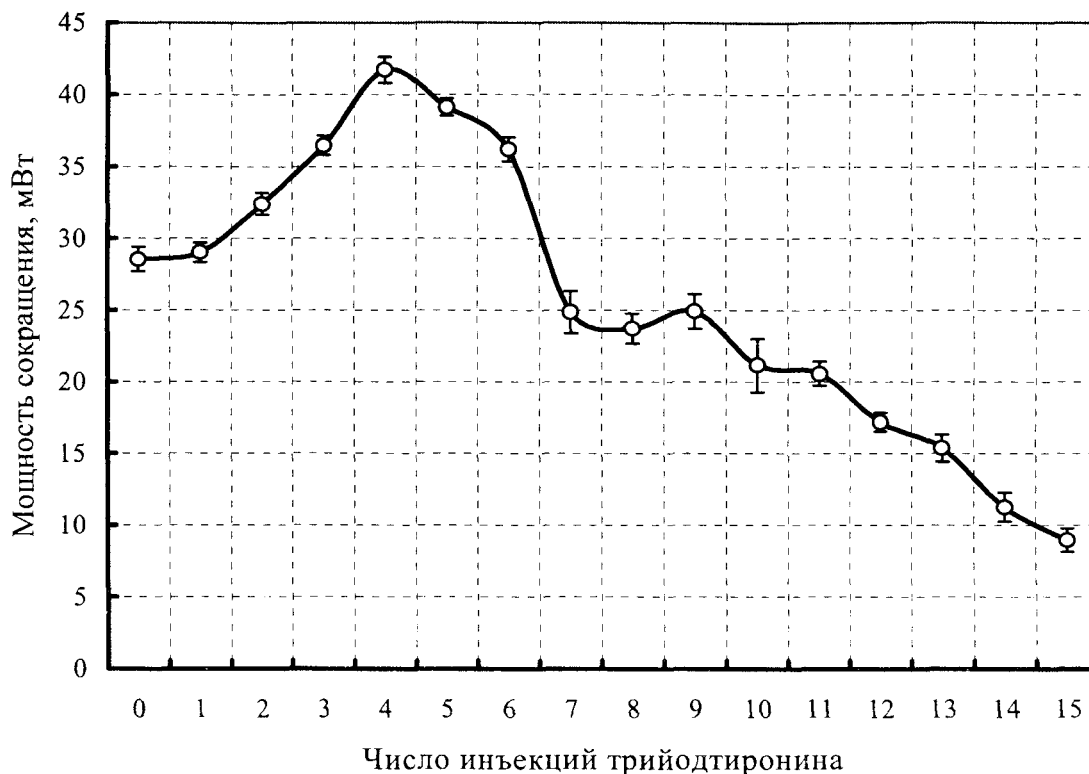


Рис.3. Потужність м'язового скорочення (мВт) при виконанні максимальної роботи

Таким образом, в ходе развития экспериментального гипертиреоза наблюдаются закономерные изменения со стороны способности скелетной мышцы белых крыс выполнять внешнюю работу: вначале работоспособность мышцы возрастает, затем возвращается к исходной, а при выраженном тиреотоксикозе становится существенно ниже контрольного уровня.

Одной из главных задач настоящей работы было выяснение характера влияния экспериментального гипертиреоза разной степени выраженности на параметр мощности мышечного сокращения. Данный показатель является расчетным и вычислялся как частное от выполненной работы к времени, затраченному мышцей для ее выполнения. Цифровой материал представлен в табл.2 и иллюстрирован рисунком 3.

Как видно из представленных данных, скелетная мышца контрольных животных развивала мощность, равную 28.5 ± 0.85 мВт. В ходе развития экспериментального гипертиреоза показатель мощности мышечного сокращения вначале возрастал и достигал наибольшей величины к 4-й инъекции трийодтирина (на 46.3% больше контрольного). В дальнейшем в ходе продолжающихся инъекций трийодтирина скелетная мышца постепенно теряла способность к выполнению работы с высокой мощностью. Так, к окончанию периода опытов (15-я инъекция гормона) показатель мощности мышцы снижался по сравнению с контрольным уровнем практически в 3 раза. Абсолютная величина степени падения мощности сокращения не оставляет сомнений в высокой физиологической значимости отмеченного явления.

Таким образом, третий из исследуемых параметров эрготропной функции скелетной мышцы белых крыс – мощность выполнения внешней работы – в ходе развития экспериментального гипертиреоза имел четко выраженный фазный характер: первоначальный рост сменялся выраженным падением.

Обсуждая полученные результаты относительно причин и механизмов изменения функциональной активности опорно-двигательного аппарата при повышенном тиреоидном статусе, можно выдвинуть предположение о том, что высокие дозы йодтиронинов нарушают, прежде всего, процессы энергетического метаболизма в мышечном волокне [6-8]. В пользу такого предположения свидетельствуют целый ряд фактов, полученных в исследованиях на гипертиреоидных крысах в условиях *in situ*. Во-первых, в

опытах на животных с трийодтирониновым гипертиреозом [8] было установлено увеличение температурного эффекта сокращения передней большеберцовой мышцы гипертиреоидных крыс по сравнению с эутиреоидными. Факт повышения теплопродукции скелетной мускулатуры под влиянием тиреоидных гормонов наблюдали и другие исследователи [9]. Во-вторых, при определении теплопродукции скелетной мышцы в условиях нормального (аэробные условия) и выключенного (анаэробные условия) кровообращения было показано, что повышение температурного эффекта мышечного сокращения у гипертиреоидных животных имеет место только в аэробных условиях, тогда как в анаэробных – данный показатель не отличается от такового эутиреоза [6]. В-третьих, в опытах на крысах с экспериментальным гипертиреозом и последующей динитрофеноловой интоксикацией [8] было обнаружено, что введение классического разобщителя биологического окисления – динитрофенола – в животный организм сопровождалось увеличением теплопродукции передней большеберцовой мышцы только у эутиреоидных животных, тогда как у гипертиреоидных – температурный эффект мышечного сокращения оказался исходно повышенным по сравнению с контролем и последующее введение динитрофенола на него уже не влияло. На основании выше описанных экспериментальных фактов выдвигается предположение [10] о том, что тиреоидные гормоны способны повышать теплопродукцию мышцы, оказывая влияние на фазу вторичного (восстановительного) теплообразования, связанную с окислительным ресинтезом АТФ; динитрофенол и йодтиронины имеют общую точку действия на скелетное мышечное волокно – дыхательную цепь митохондрий, а общим механизмом их действия, возможно, является разобщение окислительного фосфорилирования. Причем автором этой концепции допускаются и другие механизмы влияния тиреоидных гормонов на процессы диссипации энергии в мышечном волокне (изменение эффективности работы Ca^{2+} -насоса саркоплазматического ретикулума, Na^+/K^+ -насоса сарколеммы, переход на липидный путь окисления, запуск бесполезных холостых циклов типа "гидролиз-реэстерификация триглицеридов", "окисление-ресинтез жирных кислот" и др.). Подобной точки зрения о первоочередной роли нарушения процессов окислительного фосфорилирования в мышечном волокне в патогенезе двигательных расстройств при тиреотоксикозе придерживаются и некоторые иностранные авторы [11]. Косвенным доказательством в пользу возможности разобщения биологического окисления под влиянием тиреоидных гормонов служат исследования Masaki T. и соавт. [12] и Jacobson Mica B. и соавт. [13], наблюдавших увеличение экспрессии мРНК семейства разобщающих белков (UCP) в скелетных мышцах крыс после хронического введения в их организм L-трийодтиронина, а также факт обнаружения Engel A. [14] аномальных митохондрий в мышцах больных тиреотоксикозом. Усиление же процессов диссипации энергии в мышечном волокне под влиянием высоких доз йодтиронинов должно сопровождаться развитием в нем энергетического дефицита и, как следствие, нарушением любых видов работы (осмотической, механической, работы по синтезу макромолекул, в том числе, и сократительных белков и др.).

Выводы.

1. На ранних стадиях развития экспериментального гипертиреоза наблюдается повышение лабильности мышцы, что выражается в укорочении времени достижения максимальной амплитуды сокращения, а с развитием тиреотоксикоза скелетная мышца не только теряет высокую лабильность, но и существенно ее снижает (в отмеченном случае на 76,7%).
2. В ходе развития экспериментального гипертиреоза наблюдаются закономерные изменения со стороны способности скелетной мышцы белых крыс выполнять внешнюю работу: вначале работоспособность мышцы возрастает (до +29%), а затем возвращается к исходной; при выраженном тиреотоксикозе становится существенно ниже контрольного уровня (-44%).
3. В ходе развития экспериментального гипертиреоза динамика одного из важнейших параметров эрготропной функции скелетной мышцы – мощность выполнения внешней работы – имеет четко выраженный фазный характер: первоначальный рост сменялся выраженным падением.

РЕЗЮМЕ

У експериментах на білих щурах в умовах *in situ* вивчалася енергетика м'язового скорочення в ході розвитку експериментального гіпертиреозу (шляхом 15-денного введення трийодтироніну). Показано, що на першому етапі розвитку гіпертиреозу всі параметри, що відображають функціональну здатність скелетного м'яза (лабільність скорочення, об'єм виконаної роботи і її потужність), різко активуються. При вираженому тиреотоксикозі первинне зростання функціональних показників змінюється вираженням їх падінням.

SUMMARY

In the experiments on white rats in the conditions of *in situ* energetic of muscle contraction was studied during development of experimental hyperthyroidism. It is shown that on the first stage of development of hyperthyroidism all parameters

reflecting functional ability of skeletal muscle are sharply activated. At expressed hyperthyroidism primary growth of functional indexes will be replaced by expressed their falling.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Болдырев А.А. Биологические мембраны и транспорт ионов. – М.: Издательство Московского университета, 1985. – 208 с.
2. Агафонов Б.В., Калинин А.П., Можеренков В.П. Эндокринные миопатии. – М.: Медицина, 1984. – 41 с.
3. Венчиков А.И., Венчиков В.А. Основные приемы статистической обработки наблюдений в области физиологии. – М.: Медицина, 1974. – 112 с.
4. Соболев В.И., Махсудов М.С. Влияние экспериментального гипертиреоза на тепловой эффект мышечного сокращения//Архив клинической и экспериментальной медицины. – 1993. – №1. – С.29-31.
5. Руководство по клинической эндокринологии/ Под ред. Баранова В.Г. – Л.: Медицина, 1977. – 664 с.
6. Соболев В.И., Лапенко Н.Т. Фазы мышечного сокращения при экспериментальном гипертиреозе // Физиологический журнал СССР им. И.М. Сеченова. – 1986. – №3. – С.381-384.
7. Соболев В.И., Махсудов М.С., Маурисио Дакошта, Рабо Гемедо. Влияние экспериментального гипертиреоза на тепловой эффект мышечного сокращения//Архив клинической и экспериментальной медицины. – 1993. – №1. – С.29-31.
8. Соболев В.И., Махсудов М.С., Мерхелевич Л.Г., Чали Гемачу, Рабо Гемедо, Маурисио Дакошта. Влияние 2,4-динитрофенола на температурный эффект мышечного сокращения при экспериментальном гипертиреозе// Физиологический журнал им. И.М. Сеченова. – 1995. – №3. – С.80-84.
9. Резник М.Е. Влияние экспериментального гипертиреоза на развитие тетанического сокращения мышцы// Вісник донецького університету. Сер.А: Природничі науки. – 2001. – Вип.1. – С.241-244.
10. Соболев В.И., Чирва Г.И. Физиологические механизмы адаптогенного действия тиреоидных гормонов// Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 150-летию со дня рождения И.П.Павлова, Санкт-Петербург, 15-17 сентября, 1999: Материалы конференции. – СПб, 1999. – С.289.
11. Ramsey I.D. Thyrotoxic myopathy//In: Thyroid disease and muscle dysfunction. – London – Tonebridge. William Heinemann Medical Books LMD. – 1974. – P. 1-51.
12. Masaki T., Yoshimatsu H., Sakata T. Expression of rat uncoupling protein family mRNA levels by chronic treatment with thyroid hormone// Int. J. Obesity. – 2000. – Suppl.2. – P. 162-164.
13. Jakobsons Mica B., Gregoire Francine M., Schonfeld-Warden Nancy A., Warden Craig H., Horwitz B.A. T₃ stimulates resting metabolism and UCP-2 and UCP-3 mRNA but not nonphosphorylating mitochondrial respiration in mice// Amer. J. Physiol. – 1999. – № 2. – P. 380-389.
14. Engel A.G. Electron microscopic observations in thyrotoxic and corticosteroid induced myopathies// Mayo Clin. Proc. – 1966. – V.41, №11. – P. 785-796.

Надійшла до редакції 07.10.2005 р.

УДК 577.156:582.287

АМІНОКИСЛОТНИЙ СКЛАД ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ КАТАЛАЗИ ЇСТІВНИХ ЛІКАРСЬКИХ ГРИБІВ *FLAMMULINA VELUTIPES* І *PLEUROTUS OSTREATUS*

О.В. Федотов

Вищі гриби стали в останній час предметом дослідження багатьох спеціалістів. Цей інтерес пояснюється значними успіхами в області вивчення процесів метаболізму у грибів в цілому, та прогресу в технічному оснащенні процесів культивування, створенням колекцій чистих культур грибів і можливістю їх широкого практичного використання [1, 2].

Доведена здатність базидіоміцетів до синтезу широкого спектру біологічно активних речовин. Серед макромолекулярних метаболітів грибів з високою біологічною активністю разом з полісахаридами представляють практичний інтерес також лектини і ферменти [1, 3]. Базидіоміцети продукують поліфункціональні ферментні комплекси, що містять протеїнази всіх класів. Така ферментативна озброєність пов'язана з великим різноманіттям природних умов життєдіяльності базидіальних грибів та відображає універсальність їх життєвої системи, здатної до адаптації, атаки і реалізації субстратів. Не зважаючи на те, що наявність у вищих грибів різних гідролітичних і окисних ферментів відмічали багато дослідників, їх структура і функції практично не були встановлені упритул до кінця 70-х років минулого століття [1, 3].

Вивчення ферментативної активності вищих грибів представляє значний науковий інтерес, тому що дозволяє зрозуміти специфіку метаболічних процесів і адаптаційні потенції цих організмів. В той же час вивчення ферментів має важливе практичне значення, тому що для більшості грибів характерний синтез екзоферментів – гідролаз і оксидаз, які надзвичайно необхідні медицині і промисловості [1, 4]. Біосинтез ферментів може бути індукований як умовами культивування, так і за рахунок генетичних маніпуляцій [1, 3, 4].

Зимовий опеньок *Flammulina velutipes* (Curt.: Fr.) Sing. і гливу звичайну *Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kuntm. відносять до екологічної групи грибів деструкторів деревини – ксилотрофів. Базидіоміцети названих таксонів є добре відомими їстівними грибами, які в останній час віднесені також і до медичних, лікарських грибів. *Flammulina velutipes* має антибактеріальні, антивірусні, антифунгальні, протипухлинні, імуномодуючі, гіпоглікемічні, тромболітичні лікарські властивості [5-10]. Встановлено, що за вмістом активних речовин протипухлинної дії *Pleurotus ostreatus* стоїть на третьому місці після сіїтаке *Lentinus edodes* (Berk.) Sing. й опенька літнього *Kuehneromyces mutabilis* (Schff. ex Fr.) Sing. et A.H.Sm., має антивірусну, антифунгальну, радіопротекторну та імуномодуючу лікарську дію, антиоксидантні властивості, покращує роботу м'язів [5-10]. Швидко розвивається штучне вирощування їстівних грибів, отже глива звичайна і зимовий опеньок представляють інтерес як для грибовництва, так і для фармакологічної і харчової промисловостей.

Фермент каталаза (КФ 1.11.1.6) широко розповсюджений у природі. Каталазна активність спостерігається у всіх організмів, за виключенням облигатних анаеробів. Сутність каталітичної дії каталази полягає в розкладанні H_2O_2 , що утворюється при дисмутації супероксидного аніону і при аеробному окисненні відновлених флавопротеїдів з виділенням молекулярного кисню. Каталаза відноситься до ферментів, що найбільш довго зберігають свою високу активність, майже не потребує енергії активації, швидкість реакції цього ферменту обмежується лише швидкістю дифузії субстрату до активного центру. Тому, каталаза поряд з іншими ензимами, у численних дослідках використовується як маркерний фермент, що адекватно відображає реакцію організмів на зміну умов (факторів) живильного чи навколишнього середовища. З'ясовано, що каталаза разом з пероксидазами відіграють відповідну захисну роль антиоксидантної системи організму на несприятливі умови життєдіяльності і інфекції при утворенні токсичних сполук реакцій перекисного окиснення ліпідів [11].

Вибір ферменту каталази базидіоміцетів, як об'єкта дослідження обумовлений тим, що існує зростаючий дефіцит тваринної сировини – основного джерела промислових ензимів.

Проведений нами первинний скринінг активних продуцентів серед низки штамів їстівних базидіоміцетів дозволив отримати штами з високим рівнем каталазної активності в культурі. Вивчена динаміка їх росту та каталазної активності [11].

Досліджено фізико-хімічні характеристики позаклітинних протеїназ культур базидіоміцетів *Coriolus consors*, *C. hirsutus*, *C. versicolor*, *Daedaleopsis styracina*, *Fomitopsis castaneae*, *F. cytisina*, *F. pinicola*, *Irpex lacteus*, *Lenzites betulina*, *Pycnoporus coccineus*, *Schizophyllum commune*, *Trametes sanguineus*, *Coprinus macrorrhizus*, *Flammulina velutipes*, *Lentinus edodes*, *Russula decolorans*. [3].

Встановлено амінокислотний склад 13 молокозсідальних ферментних препаратів (ФП) базидіальних ксилотрофів *Corticium laeve* Fr. (штам Р-330); *Chaetoporus ambiguus* (Bres.) Bond. et Sing. (В-062);

Fibuloporia mollusca (Pers.) Bond. et Sing. (A-020); *Tyromyces lacteus* (Fr.) Murr. (A-027); *T. revolutus* (Bres.) Bond. et Sing. (A-025); *T. undosus* (Peck.) Murr. (C-070, M-250); *Irpex lacteus* (Fr.: Fr.) Fr. (B-059, M-232, M-253); *Amiloporia lenis* (Karst.) Bond. et Sing. (A-004); *Hirschioporus laricinus* (Karst.) Ryv. (M-81) і *Hydnum ochraceum* Pers. (B-046) [12].

Нами не знайдено літературних даних щодо виділення та вивчення властивостей грибних каталаз.

Матеріали і методи дослідження. Штам F-vv *Flammulina velutipes* (Curt.: Fr.) Sing. і штам P-01 *Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm виділено за методами, які звичайно застосовуються для одержання чистих культур макроміцетів, а саме вилученням “тканинних” ізолятів із свіжезібраних дикоростучих плодових тіл [13]. Плодові тіла зимового гриба росли на пні робінії (*Robinia pseudoacacia* L.), а гливу звичайну було зібрано з пня тополі канадської (*Populus deltoides* Marsh.) в м. Донецьку [14, 15]. Чисті міцеліальні культури штамів підтримували шляхом пересівів через 5-6 місяців на агаризоване знехмілене пивне сусло (4° по Баллінгу) і інші агаризовані живильні середовища.

Культивування штаму F-vv *F. velutipes* і штаму P-01 *P. ostreatus* проводили в колбах об'ємом 1 літр. Колби містили 350 мл стерильного глюкозо-пептонного середовища наступного складу, г/л: глюкоза – 10,0; пептон – 3,0; KH_2PO_4 – 0,6; K_2HPO_4 – 0,4; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; CaCl_2 – 0,05; $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,001 та дистильована вода – до 1 л.

Інокулюм становив 5-7% від об'єму середовища. Культивування проводили до максимальних значень каталазної активності (КА) міцелію – протягом 15-20-ти діб в термостаті при температурі 27,5°C.

Для визначення каталазної активності міцелію був застосований метод, який заснований на здатності пероксиду водню утворювати з солями молібдену стійкий забарвлений комплекс. Інтенсивність забарвлення вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при довжині хвилі 410 нм супроти нульової проби з дистильованою водою. Каталазну активність розраховували за формулою [11]:

$$E = (A_k - A_d) \cdot V \cdot t \cdot k \cdot p,$$

де E – активність каталази (мкат/л), A_k та A_d – екстинкція контрольної та дослідної проб, V – об'єм проби, що вносили (0,1 мл), t – час інкубації (600 с), k – коефіцієнт мілімолярної екстинкції пероксиду водню, що дорівнює $22,2 \cdot 10^3 \text{ мМ}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, p – коефіцієнт розведення.

Результати експериментів і їх обговорення. У попередніх дослідах було встановлено, що досліджувані гриби продукують лише внутрішньоклітинну каталазу [11]. Отже, проводили фракціонування ендогенних ферментів при 60-80% насиченні сульфатом амонію у гомогенаті міцелію (МГ). Використовували цей метод завдяки великій розчинності у воді та стабілізуючій дії на білкову молекулу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [13]. Фракцію білку, яка утворила осад, відділяли центрифугуванням на рефрижераторній центрифугі при $5 \pm 1^\circ\text{C}$, відцентровому прискоренні 2000 g протягом 15 хвилин. Наступним етапом проводили первинну очистку отриманої білкової фракції за допомогою діалізу проти охолодженої до $5 \pm 1^\circ\text{C}$ дистильованої води протягом 24 годин. Для прискорення дифузії, розчинник декілька раз замінювали до повного очищення розчину білків від сульфату амонію. Завдяки осмосу, молекули розчинника призводили до часткового розведення дослідного розчину білків.

Отримані розчини фракцій білків піддавали подальшим дослідженням. Зокрема – ліофільній сушці на приладі “Іней-3-2” та визначали каталазну активність ферментних препаратів, які мають вид порошку від світло-сірого до світло-кремового забарвлення, добре розчинні у воді.

Каталазна активність ферментного препарату штаму F-vv *F. velutipes* дорівнює $E_{\text{МГ}} = 12,8 \cdot 10^6$ мкат/г, а штаму P-01 *P. ostreatus* – $E_{\text{МГ}} = 9,7 \cdot 10^6$ мкат/г.

Масовий процент вмісту зв'язаних амінокислот і білка у ферментних препаратах грибною каталази визначали за допомогою амінокислотного аналізатора моделі ААА-881, після кислотного гідролізу ФП. Амінокислотний склад отриманих ферментних препаратів надано у таблиці, де амінокислоти розташовані залежно від природи радикалів (амфотерності) білкових молекул. Таблиця, також, містить дані про масовий процент вмісту білка в препаратах. Дані подаються без зазначення похибки, оскільки представляють точні результати амінокислотного аналізу по одному зразку ферментного препарату штаму F-vv і штаму P-01.

Таблиця.

Амінокислотний склад ферментних препаратів каталази їстівних лікарських грибів
Flammulina velutipes і *Pleurotus ostreatus*

№ з/ п	Амінокислота	ФП штамму F-vv	ФП штамму P-01	№ з/ п	Амінокислота	ФП штамму F-vv	ФП штамму P-01
		Вміст амінокислот, мг %				Вміст амінокислот, мг %	
1.	Ала	4,52	3,65	10.	Тре	5,67	4,53
2.	Вал	5,95	5,21	11.	Цис	0,96	0,54
3.	Лей	5,36	6,71	12.	Тир	6,02	4,93
4.	Іле	5,79	5,30	13.	Асп	14,33	17,68

5.	Про	6,20	5,04	14.	Глу	12,18	19,19
6.	Фен	7,32	5,01	15.	Ліз	5,34	5,34
7.	Мет	1,71	1,60	16.	Арг	7,19	5,56
8.	Глі	3,93	2,46	17.	Гіс	3,69	3,40
9.	Сер	3,84	3,85	% білка в ФП		55,8326	57,0671

Одержані дані що до вмісту амінокислот і білку свідчать про їх індивідуальний характер для досліджених білків і препаратів (табл.). Грибні ферментні препарати молокозсідальної дії екзогенної природи мали у складі білок від 17,4 (А-020 – *Fibuloporia mollusca*) до 43,6% (А-004 – *Amyloporia lenis*) [12]. Вміст білка в ФП міцеліальної каталази досліджених штамів незначно вищий 55% – перевищує такий згаданих молокозсідальних ферментів і скоріше за все пояснюється походженням та наявністю в них високополімерних полісахаридів.

Що до амінокислотного складу досліджених білків, на увагу заслуговує оксипролін з групи неполярних, гідрофобних амінокислот, який, на відміну від результатів аналізу ферментних препаратів молокозсідальної дії, не виявлено у складі білка каталази штамів F-vv і P-01.

На вміст гліцину (Глі) з полярних, гідрофільних амінокислот в ФП впливає, скоріше за все, внесення у живильне середовище ферментативного пептону, що має у складі до 2,22% цієї амінокислоти від вмісту азоту [16].

Досліджені білки ФП можна було б віднести до кислих вже тільки за кількістю негативно заряджених аспарагінової (Асп) і глутамінової (Глу) амінокислот. Але це припущення вірне в тому разі, коли в білках вони не знаходяться у вигляді глутаміну і аспарагіну, що при кислотному гідролізі довести не можливо. Побічним показником переваги у структурі білків ФП кислих амінокислот може бути те, що 0,1%-ний водний розчин ферменту штаму F-vv мав рН, який дорівнював 6,2; а штаму P-01 – 5,3.

Вміст у ферментних білках основних, позитивно заряджених амінокислот аргініну (Арг) та гістидину (Гіс) є значно нижчим, ніж попередніх і не може суттєво впливати на природу протеїну.

Висновки. Таким чином, отримані грибні ферментні препарати каталази штаму F-vv базидіоміцету *Flammulina velutipes* і штаму P-01 базидіоміцету *Pleurotus ostreatus* мають індивідуальні характеристики вмісту білка і зв'язаних амінокислот. Внаслідок проведеного дослідження встановлено масовий процент вмісту амінокислот у білках грибних ферментних препаратів каталази, який свідчить за значеннями рН водних розчинів про кислу природу білків та відкриває перспективи використання у харчовій і фармацевтичній промисловостях.

РЕЗЮМЕ

Приводятся данные аминокислотного анализа грибных ферментных препаратов каталазы. Ферментные препараты получены фракционированием сульфатом аммония из мицелия штамма F-vv базидиомицета *Flammulina velutipes* и мицелия штамма P-01 базидиомицета *Pleurotus ostreatus*. Полученные препараты имеют индивидуальные характеристики содержания белка и связанных аминокислот.

SUMMARY

The data of the aminoacids analysis of mushroom ferment drugs of a catalase are resulted. The ferment drugs are received by a fractionating by Zinc sulfas of ammonium from mycelium strain F-vv basidiomycetes *Flammulina velutipes* and mycelium strain P-01 basidiomycetes *Pleurotus ostreatus*. The received drugs have the individual characteristics of the contents of protein and connected aminoacids.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Белова Н.В. Перспективы использования биологически активных соединений высших базидиомицетов // Микол. и фитопатол. 2004. Т. 38, вып. 2. – С. 1-6.
- Соломко Э.Ф., Дудка И.А. Перспективы использования высших базидиомицетов в микробиологической промышленности // ВНИИСЭНТИ: Обзорная информация. Сер. 3. – М., 1985. – 48 с.
- Денисова Н.П. Протеолитические ферменты базидиальных грибов, таксономические и экологические аспекты их изучения: Автореф. ... дис. д-ра биол. наук. – Л., 1991. – 31 с.
- Eriksson K.-E., Blanchette R.A., Ander P. Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. – 190 p.
- Бадалян С.М. Основные группы терапевтически значимых метаболитов медицинских грибов // Пробл. мед. микол. 2001. Т. 3, № 1. – С. 25-32.
- Бисько Н.А., Митропольская Н.Ю., Соломко Э.Ф. Лекарственные грибы – для здоровья и красоты. – Киев, 2003. – 40 с.
- Бухало А.С., Соломко Э.Ф., Митропольская Н.Ю. Базидиальні макроміцети з лікарськими властивостями // Укр. ботан. журн. – 1996. – 53, № 3. – С. 192-201.
- Tardif A. La Mycotherapie où Les propriétés Medicinales des Champignons. – Paris, 2000. – 167 p.

9. Fedotov O.V. Antioxidizing activity of mycelium of mushroom stocks *Pleurotus* (Fr.) Kumm. and *Flammulina* (Curt.: Fr.) Sing. // IJMM. 2001. Vol. 3, N 2-3. – P. 143-144.
10. Wasser S.P., Weis A.L. Medicinal properties of substances occurring in higher Basidiomycetes mushrooms: current perspectives // IJMM. 1999. V. 1. – P. 31-62.
11. Патент 39243 А України. Спосіб визначення каталазної активності базидіоміцетів / Федотов О.В., Гавриленко Г.В. Заявка № 2000116560, від 21.11.00, кл. 7C12N9/58, Бюл. № 5, від 15.06.01.
12. Федотов О.В. Активні продуценти молокозгортаючих ферментів серед гіменоміцетів, їх біологічні особливості та перспективи застосування: Автореф. дис. ... к-та біол. наук. – К., 1995, – 20 с.
13. Дудка И.А., Вассер С.П., Элланская И.А. Методы экспериментальной микологии. Справочник. – К.: Наук. думка, 1982. – 550 с.
14. Патент 64129 А України. Штам соматичних структур їстівного базидіоміцета *Flammulina velutipes* (Curt.: Fr.) Sing. F-vv – продуцента плодових тіл і міцелію з антиокисними властивостями / Федотов О.В., Горяшник Ю.В. Заявка № 2003020945, від 04.02.03, кл. 7C12N1/14, A01G1/04, Бюл. № 2, від 16.02.04.
15. Патент 46461 А України. Штам соматичних структур їстівного базидіоміцета *Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm. P-01 – продуцента плодових тіл і міцелію з антиокисними властивостями / Федотов О.В., Вовк Н.В. Заявка № 2001075193, від 20.07.01, кл. 7C12N1/14, A01G1/04, Бюл. № 5, від 15.05.02.
16. Семенов С.М. Лабораторные среды для актиномицетов и грибов. Справочник – М.: Агропромиздат, 1990. – 240 с.

Надійшла до редакції 09.08.2005 р.

УДК 581.1 (091)(477)

СТАНОВЛЕННЯ ФІТОФІЗІОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ В ПІВНІЧНО-СХІДНІЙ УКРАЇНІ
ПРОТЯГОМ ХІХ СТОЛІТТЯ

Т.Є. Христова

Мелітопольський державний педагогічний університет

Характерною ознакою сучасної природознавчої парадигми є підвищений інтерес до еволюції наукових ідей, творчої діяльності наукових шкіл та окремих вчених у галузі біологічних наук. Цей процес неможливий без знань з історії наукових досліджень, процесів їх становлення та розвитку в Україні, тому що з кожним великим етапом у розвитку науки по-іншому висвітлюється її історія, раніше відомі факти виступають в новому ракурсі, повертаються із забуття імена видатних вчених тощо.

Не дивлячись на наявність певної кількості робіт, присвячених різним проблемам фізіології рослин, історія становлення і розвитку цієї науки в Україні висвітлена недостатньо. Окремі відомості з цього питання містяться у працях провідних спеціалістів у цій галузі, відомих вчених-фітофізіологів К.М.Ситника [1], В.В.Моргуна, В.К.Мусіяки, В.К.Яворської [2] та інших. Однак обмаль спеціальних досліджень присвячено внеску вчених Харківського університету у формування вітчизняної фізіології рослин у ХІХ столітті. Фрагментарна інформація про фітофізіологічні дослідження того часу міститься у історіографічних роботах «Історія української науки ХІХ-ХХ століть» [3], «Природознавство в Україні до початку ХХ ст. в історичному, культурному та освітньому контекстах» [4], проте в них описано лише результати різноманітних досліджень життєдіяльності рослинних організмів і не надано їх науково-історичного аналізу в аспекті формування фізіології рослин як цілісної науки.

Тому мета проведеної роботи полягала у детальному аналізі досягнень вчених-фітофізіологів Харківського університету у ХІХ столітті для з'ясування превалюючих тенденцій і логіки розвитку фізіології рослин в Україні в зазначений період. Завдання роботи передбачали: узагальнити наукові доробки перших дослідників життєдіяльності рослин у Харківському університеті, показати значення робіт харківських вчених у розробці різних аспектів фітофізіології і дати оцінку цим дослідженням з точки зору сучасної науки; надати хронологічну картину розвитку фізіології рослин в цьому навчальному закладі протягом ХІХ століття. Робота проводилась у рамках наукової теми № 0104U002429 «Історичний розвиток фізіології рослин на Україні».

Розвиток природничих наук в Україні у ХІХ столітті тісно пов'язаний з університетами, які стали не лише базою підготовки висококваліфікованих спеціалістів, а, насамперед, науковими центрами, які створили умови для формування професійної спільності і організованої системи досліджень.

Одним з перших університетів, заснованим на території України завдяки зусиллям передової громадськості, насамперед видатного вченого В.Н.Каразіна, став Харківський, який відкрито 17 січня 1805 року [5]. Серед кафедр II відділення (у 1850 році перейменованого у фізико-математичний факультет), біологічне спрямування мали: кафедра природничої історії і ботаніки, кафедра сільського домогосподарства. Згідно Університетського статуту 1804 р. і 1835 р. життя рослин викладалося на кафедрах ботаніки. Першим завідуючим кафедрою ботаніки був професор Франц Олександрович Делавінь (1767-1826), при якому впродовж 1804-1811 рр. ад'юнктом Я.Л. Каретниковим читались лекції з фізіології рослин, як одному з розділів загального курсу ботаніки. Після відокремлення кафедри ботаніки у 1822 р., повний курс фізіології рослин у 1829-1859 рр. викладав завідуючий кафедрою, професор Василь Матвійович Черняєв (1793-1871). Варто зазначити, що Харківський університет був одним із перших, де викладався у той час курс фізіології рослин. 18 червня 1863 р. Олександр II затвердив «Общий устав императорских российских университетов» [6], згідно якого на фізико-математичних факультетах кафедри ботаніки було поділено на два відділення: морфології і систематики; анатомії і фізіології. В період 1863-1869 рр. кафедру очолював вихованець цього ж університету, професор Адольф Самойлович Пітра (1830-1889), який читав курси анатомії, фізіології і патології рослин.

Окремі відомості з фізіології рослин містяться у актовій промові професора І.О.Шнауберта «О питании и росте растений» (1806), у якій перераховуються фактори росту рослин (тепло, світло, склад атмосферного повітря, вода, ґрунт), докладно розглядаються питання про перетворення речовин при проростанні насіння, роль листків у фотосинтетичних процесах, значення досягнень у галузі фізіології рослин для землеробства та садівництва [5].

Наукові дослідження А.С. Пітри мали фізіолого-анатомічний характер. У роботі «Об отношении млечных сосудов к лубяным клеткам» [7] описана історія виникнення молочних судин, їх будова і фізіологічне значення. Автор на основі власних спостережень над *Samraulaseae* приходить до висновку, що луб'яні волокна і молочні судини – роздільні тканини. Помітивши у молочних судин і луб'яних клітин

потовщення стінок, А.С. Пітра доводить, що луб'яні клітини, які проводять молочний сік, являють собою перехідні елементи від луб'яних клітин до молочних судин.

Є.М. Деларю працював на кафедрі ботаніки приват-доцентом у 1866-1868 рр. і вивчав особливості обміну речовин у рослинному організмі. У ґрунтовній узагальнюючій статті «Принятие воды воздушными частями растения» [8] він дає всебічний аналіз поглядів різних авторів на цю проблему, розглядає і пояснює результати дослідів багатьох вчених, наводить власні дані і приходить до важливого на той час висновку: «1. Листья, при некоторых исключительных случаях, могут всасывать воздушную влагу; 2. Влагу эта всасывается только в капельножидком состоянии, а не в парообразном; 3. Органы, посредством которых происходит такое всасывание, суть дыхательные устьица; 4. Всасывание это происходит при действии солнечных лучей; темнота же и влага вызывают закрытие устьиц» [8, с. 75]. В іншій цікавій і важливій в методичному плані роботі «Строение и физиологическое отправление каналов, замеченных в листьях орхидейных растений» [9] Є.М. Деларю узагальнює відомі на той час дослідження з цього питання, пояснює їх результати і описує власні спостереження за явищем виділення води у орхідейних рослин, а також наводить гістологічний аналіз листків цих рослин. На основі власних даних автор доводить, що «...явление водоточения у орхидейных растений совершается с помощью межклетных каналов, находящихся внутри сосудных пучков и открывающихся наружу с помощью дыхательных устьиц; причем эти последние иногда увеличивают свой объем, не изменяя своей структуры (Colocasia, Caladium), в других же случаях удерживают свою обыкновенную величину (Calla)» [9, с. 245].

В 1865-1867 рр. на кафедрі ботаніки приват-доцентом працював М.Ф. Леваковський, який започаткував новий напрямок – експериментальну морфологію рослин. Низка оригінальних за задумом дослідів дала йому змогу вивчити зміни форми і внутрішньої будови рослин під впливом зовнішніх умов. У дикорослих та культурних рослин на околицях Харкова він досліджував процеси росту і розвитку, зокрема стан бруньок у різні пори року, закладання і розвиток листків, вплив зовнішніх умов на ріст і морфологічні особливості коренів. Вчений визначив, що ріст рослин залежить від температури, вологості повітря, а ріст коренів – від фізичного і механічного складу ґрунту (1868). М.Ф. Леваковський був також піонером у галузі електрофізіології рослин в Україні: досліджував механізм руху мімози [10, 11]. Він пов'язував механізм руху мімози від торкання і зміни цієї реакції від температури, вологості, аерації і освітленості з скорочувальними властивостями протоплазми клітин: «Непосредственные наблюдения показывают, что ячейки при каждом раздражении укорачиваются более или менее, смотря по силе раздражения; следовательно, движение в растениях, по крайней мере раздражимых, зависит от сокращения клеточек» [11, с. 96]. Ці висновки були остаточно доведені вченими лише у середині ХХ століття. Також М.Ф. Леваковський підтвердив думку про те, що в усіх подразливих рослин рух відбувається лише у молодій паренхімі. Цей уважний дослідник помітив цікаве явище – «утомление» рослини після багаторазового подразнення і показав, що здатність мімози реагувати на торкання втрачається після її перебування у темряві протягом доби. В роботі «О движении раздражимых органов растений» [11] автор робить важливі для того часу висновки: «...в растениях, движущихся от механического раздражения, повторяются, в общих чертах, те же явления, которые свойственны протоплазме отдельных клеточек. Но в раздражимых частях растений мы видим, кроме того, такие явления, которые нельзя подметить в отдельных клеточках... – это электрические токи, идущие в известном, постоянном направлении. Эти токи ... составляют принадлежность только живых органов и с особенной силою развиваются у растений раздражимых» [11, с. 97]. М.Ф. Леваковський доводить, що біоструми в рослині виникають у безпосередньому зв'язку зі збудженням, з передачею його по тілу рослини, з процесом руху.

Вагомі дослідження з питань фізіології живлення рослин в Харківському університеті проводились також на кафедрі агрономії приват-доцентом (з 1877 р.), а потім професором (до 1919 р.) А.Є. Зайкевичем (1842-1931). В роботі «Физиологическое исследование над дыханием корней» [12] він показав, що дихання є основною функцією рослинних організмів, яка відбувається безперервно як в хлорофільних, так й в безхлорофільних органах. При цьому вперше було встановлено, що енергія дихання коренів рослин протягом доби не залишається постійною, а змінюється періодично: підвищується вдень і знижується вночі. Максимум енергії дихання спостерігається у другій половині дня, мінімум – у другій половині ночі. У рослин, переведених на розсіяне світло, енергія дихання коренів поступово знижується, однак її можна знову підвищити шляхом перенесення рослин з розсіяного світла на відкрите повітря. На думку А.Є. Зайкевича, вуглеводи є джерелом утворення вугільної кислоти у коренях, а, отже, у нерівномірному надходженні їх до коренів криється одна з суттєвих причин змін в енергії їх дихання. Цей вчений стверджував, що основні причини, від яких залежить періодичність дихання коренів, полягають у періодичному переміщенні «дихальних речовин» під впливом зовнішніх умов – температури, повітря і світла. Отже, А.Є. Зайкевич вперше запропонував гіпотезу про взаємозв'язок процесів дихання в коренях з відтоком асимілятів із надземних органів та обміном вуглеводів в кореневій системі, а також відкрив добову пері-

одичність інтенсивності дихання рослин. У практичних цілях він за період 1881-1893 рр. організував 33 дослідні поля в різних губерніях для розвитку дослідної справи в сільському господарстві.

Особливого розвитку набула фітофізіологія після відкриття в університеті окремої кафедри фізіології і анатомії рослин (1889 р.), яку до 1897 р. очолював талановитий вчений Володимир Іванович Палладін (1859-1922). Йому був притаманний творчий характер наукової діяльності, новаторство у науці, пошуки нових шляхів і методів досліджень. В цей період наукові інтереси В.І.Палладіна були прикуті до питань дихання рослин і перетворення білкових речовин. Для дослідження ролі вуглеводів і білків в процесі дихання вчений-фітофізіолог використовував новий метод тривалого експерименту над відокремленими від рослини живими органами. Він ставив культури цих органів на різних живильних середовищах. До робіт В.І. Палладіна був незрозумілим зв'язок між кількістю вуглеводів і енергією дихання рослин. В роботі «Исследования над дыханием зеленых и этиолированных листьев» [13] він зробив першу спробу довести кількісним шляхом залежність дихання рослин від білкових речовин. В.І. Палладін порівнював дихання зелених і безбарвних листків при забезпеченні їх цукром і помітив, що зелені листки дихали сильніше етіюльованих. Він показав, що введення цукру значно підвищує енергію дихання як зелених, так й етіюльованих листків; при достатній кількості вуглеводів енергія дихання безбарвних листків дорівнює енергії дихання зелених. Крім того, як зазначає автор, «...на равные количества белковых веществ в присутствии углеводов как зеленые, так и этиолированные листья выделяют одинаковые количества углекислоты. Следовательно, белки, образовавшиеся на свету, не отличаются большей энергией, чем белки, образовавшиеся в темноте» [13, с. 245]. На підставі багатьох дослідів В.І. Палладін доводить, що енергія дихання залежить не від кількості вуглеводів: «...от количества углеводов в клетке зависит только продолжительность дыхания, а не энергия, зависящая от количества белков» [13, с. 246]. Отже, в цій роботі В.І.Палладін показав, що при достатній кількості вуглеводів, які знаходяться в листках, кількість вуглекислоти, яку вони виділяють прямо пропорційна кількості білкових речовин, які в них знаходяться. У статті «Значение углеводов для интермолекулярного дыхания семенных растений» [14] В.І.Палладін переконливо доводить, що «количество выделенной этиолированными листьями углекислоты в средах, лишенных кислорода, находится в тесной зависимости от находящихся в них углеводов» [14, с. 342]. Отже, після низки робіт В.І.Палладіна було твердо встановлено, що дихання рослин залежить від наявності вуглеводів, які є субстратним матеріалом дихання рослинних клітин.

Ці дослідження безпосередньо пов'язані з вивченням В.І.Палладіном ролі вуглеводів в утворенні хлорофілу. У статті «Исследования над образованием хлорофилла в растениях» [15] він показав, що за відсутності розчинених вуглеводів етіюльовані рослини не здатні до утворення хлорофілу і що однією з умов позеленіння рослин є наявність вуглеводів. В.І.Палладін першим показав значення вуглеводів для формування зеленого забарвлення листків.

Після встановлення ролі вуглеводів у процесі дихання В.І.Палладін звернувся до проблеми залежності дихання від кількості протоплазматичних білків і з'ясування їх функції. Він встановив суттєву відмінність між запасними білками та білками живої плазми, якої не відмічали раніше. Виявилось, що у зв'язку з цією різницею всі раніше виконані визначення перетворень білків при проростанні насіння тільки опосередковано можуть бути використані для характеристики дихання. Талановитий вчений розробив метод, за допомогою якого можна було відокремити запасні білки (поживний матеріал) від конституційних білків, які утворюють структуру протоплазми. Експериментатор запропонував метод обробки рослинного матеріалу шлунковим соком, в результаті чого запасні білкові речовини розчинялися, а конституційні білки формували неперетравлюваний азотистий залишок, який можна було визначити кількісно. Ці білки виявилися нуклеопротейдами (структурні білки за сучасною термінологією). Запропонований метод в свій час відіграв позитивну роль при з'ясуванні значення білків у диханні рослин. У роботі «Зависимость дыхания растений от количества в них непереваримых белковых веществ» [16] В.І.Палладіну вдалося показати, що при достатньому вмісті вуглеводів кількість вуглекислоти, яку виділяє рослина, прямо пропорційна вмісту конституційних білків і процес дихання визначається кількістю цих речовин у протоплазмі. Одночасно вченим встановлено, що під час проростання насіння в темряві відбувається не тільки розпад білкових речовин, а й перетворення їх.

Отже, В.І. Палладін в харківський період діяльності (1889-1897) переконливо довів, що дихання є окислювальним процесом розпаду вуглеводів, як основного субстрату, за функціональною участю білкових речовин протоплазми. В цей час вчений розпочав розробку проблеми, над якою працював до кінця життя, – з'ясування механізмів дихання.

Крім наукових робіт, В.І.Палладін за 8 років перебування у Харківському університеті написав два підручника: «Фізіологія рослин» (1891) і «Анатомія рослин» (1895). Ці книги містили багато нової інформації про останні досягнення вітчизняних вчених. Ясність, чіткість та науковість викладення – характерні ознаки зазначених навчальних посібників, які перевидавалися багато разів. Підручник В.І.Палладіна «Фізіологія рослин» до 1924 р. був перевиданий 9 разів, переведений на декілька іноземних мов і більше 30 років залишався основним підручником

для університетів і сільськогосподарських інститутів.

Після переходу В.І.Палладіна до Варшавського університету завідувачим кафедрою фізіології рослин був обраний Владислав Адольфович Ротерт (1863-1916), доктор ботаніки, екстраординарний професор Казанського університету. Він очолював кафедру з 1897 до 1902 року. Цей вчений був прихильником фізичного напрямку в фізіології рослин, розробляв питання фізіології росту і рухів. Наприкінці 1899 р. В.А.Ротерт здійснив наукове відрядження за кордон, до ботанічної лабораторії В. Пфеффера у Лейпцигу, де займався дослідженням впливу анестезуючих речовин (ефір та хлороформ) на подразливість і функцію руху у рослин. Ці питання у той час тільки починало привертати увагу вчених і вітчизняний природодослідник в своїй з захопленням займався невирішеними проблемами. Вже перші експериментальні результати [17, 18] мали значення не тільки для розробки питань подразливості і руху рослин, а й для обґрунтування завдань еволюційної фізіології рослин. Вони давали матеріал для розуміння шляхів походження і еволюції подразливості рослин як окремого явища. Роботу в цьому аспекті В.А.Ротерт продовжував і в Харкові. В цей період наукової діяльності він проводив дослідження також з мікології і анатомії рослин. У викладацькій діяльності В.А.Ротерт намагався продовжувати кращі традиції свого попередника В.І.Палладіна. У 1899 р. він опублікував роботу «Введение в физиологи растений» [19], в якій показав себе як досвідчений вчений, сформулював свої загально біологічні погляди, проаналізував теоретичні питання фітофізіології, її завдання, методи дослідження.

Отже, Харківський університет був одним із провідних навчальних закладів України, де на початку XIX століття викладався курс фізіології рослин. Наукові дослідження вчених середини XIX століття (А.С.Пітра, Є.М.Деларю) мали фізіолого-анатомічний характер; М.Ф.Леваковський започаткував експериментальну морфологію рослин і був піонером у галузі електрофізіології рослин. Бурхливого розвитку набула фітофізіологія після відкриття кафедри фізіології і анатомії рослин у 1889 році. Наприкінці століття тут розвивалися два напрямки фітофізіології: хімічний (В.І.Палладін) і фізичний (В.А.Ротерт). У XIX столітті у Харківському університеті відбулося становлення фізіології рослин, були започатковані наукові напрямки, що мало важливе значення для розвитку як вітчизняної, так і світової науки про життя рослинних організмів.

РЕЗЮМЕ

На основе научно-исторического анализа освещено становление физиологии растений в северо-восточной Украине в XIX веке. Подчеркнут весомый вклад ученых Харьковского университета в разработку отдельных аспектов фитопфизиологии. Проанализировано научное наследие выдающихся ученых А.С.Питры, Е.М.Деларю, Н.Ф.Леваковского, В.И.Палладина, В.А.Ротерта в харьковский период их деятельности.

SUMMARY

The plant physiology making in north-eastern Ukraine at XIX century is elucidated on the basis of scientific-historical analysis. It is accentuated the significant contribution of Kharkov university scientists to elaboration of phyto-physiology separate aspects. It is analyzed the scientific heritage of notable people as A.S.Peetra, E.M.Delaryu, N.Ph.Levakovskiy, V.I.Palladin, V.A.Rotert in Kharkov period of their activity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Развитие биологии на Украине: В 3-х т./ Гл. редкол.: Сытник К.М. (гл. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1984-1986. – Т. 1. С древнейших времен до великой Октябрьской социалистической революции / Редкол.: Новиков Б.Г. (отв. ред.) и др. – 1984. – 416 с.
2. Моргун В.В., Мусияка В.К., Яворська В.К. Історія розвитку фізіології рослин в Україні //Фізіологія рослин в Україні на межі тисячоліть: У двох томах./ Гол. ред. В.В. Моргун. – К.: Фітосоціоцентр, 2001. – Т.1. – С. 6-19.
3. Онопрієнко В.І. Історія української науки XIX – XX століть. – К: Либідь, 1998. – 304 с.
4. Павленко Ю.В., Руда С.П., Хорошаева С.А., Храмов Ю.О. Природознавство в Україні до початку XX ст. в історичному, культурному та освітньому контекстах. – К.: Видавничий дім «Академперіодика», 2001. – 420 с.
5. Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна за 200 років / В.В. Кравченко (гол. ред.). – Харків: Фо-ліо, 2004. – 750 с.
6. Общій устав императорских российских университетов. Высочайше утвержденный его Императорским Величеством 18 июня 1863 года. – СПб., 1863. – 42 с.
7. Pytra A. Über das Verhältnis der Milchgefäße zu den Bastzellen // Bull. Soc. Natur. Moscou. – 1860. – Т. 33. – № 3. – S. 32-51.
8. Деларю Е.М. Принятие воды воздушными частями растения // Натуралист. – 1866. – 3. – № 2/3. – С. 38-43; № 4. – С. 57-63; № 5. – С. 72-75.
9. Деларю Е.М. Строение и физиологическое отправление каналов, замеченных в листьях орхидейных растений // Натуралист. – 1866. – № 12/14. – С. 177- 185; № 15/16. – С. 236 – 246.
10. Леваковский Н.Ф. Об электрических токах мимозы (*Mimosa pudica*) // Зап. имп. Акад. наук. – 1866. – Т. 9. – № 1. – С. 102-120.

11. Леваковский Н.Ф. О движении раздражимых органов растений. – Харьков: Тип. Гинзбурга, 1867. – 97 с.
12. Зайкевич А.Е. Физиологическое исследование над дыханием корней // Тр. О-ва испытат. природы Харьк. ун-та. – 1877. – Т. 11. – Вып. 2. – С. 47-106.
13. Палладин В.И. Исследования над дыханием зеленых и этиолированных листьев // Зап. Харьк. ун-та. – 1893. – Кн. 3. – С. 225-248.
14. Палладин В.И. Значение углеводов для интрамолекулярного дыхания семенных растений // Тр. О-ва испытат. природы Харьк. ун-та. – 1894. – Т. 27. – С. 335-343.
15. Палладин В.И. Исследования над образованием хлорофилла в растениях // Тр. Варшавского о-ва естествоиспытат. – 1897. – Т. 32. – С. 263-279.
16. Палладин В.И. Зависимость дыхания растений от количества находящихся в них непереваримых белковых веществ // Тр. О-ва испытат. природы Харьк. ун-та. – 1896. – Т. 29. – С. 93-125.
17. Ротерт В.А. Краткий отчет о заграничной командировке профессора В.А. Ротерта // Зап. Харьк. ун-та. – 1901. – Кн. 3. – С. 1-5.
18. Rothert W. Beobachtungen und Betrachtungen uber taktische Reizerscheinungen // Flora. – 1901. – Bd. 88. – S. 371-421.
19. Ротерт В.А. Введение в физиологию растений. – Харьков, 1899. – 18 с.

Надійшла до редакції 28.09.2005 р.

УДК 581.526.4:581.55.003+712.42

**СИНТАКСОНОМІЯ РОСЛИННОСТІ ГАЗОНІВ м. КИЄВА.
КЛАС *MOLINIO-ARRHENATHERETEA***

О.В. Чоха

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Вступ

Формування рослинних комплексів, як природних, так і штучно створених, у міських конгломераціях відбувається під впливом антропогенного фактору. Швидкі темпи перетворення урбоєкосистем міста Києва зумовлюють актуальність проведення наукових досліджень з визначення стану довкілля за видовим складом рослинних комплексів та напрямків його оптимізації у міських конгломераціях засобами озеленення. Для досягнення цієї мети необхідним є постійний моніторинг флори та рослинності конкретних урболандшафтів. Еколого-ценотичний аналіз останніх дозволяє встановити специфічні риси міської флори, з'ясувати особливості її виникнення в різноманітних урбофітоценозах залежно від факторів оточуючого середовища, а також встановити ряд необхідних заходів по рекультивaciji ландшафтів до належного рівня культури.

Незаперечним є оптимізація навколишнього середовища в умовах міста шляхом створення великих та малих площ, що зайняті дерновими покриттями. Останні є не лише головною ландшафтно-архітектурною одиницею, а й володіють значними санітарно-екологічними властивостями (шумо- та пилозатримання, підвищення відносної вологості повітря, зниження температури повітря, виділення фітонцидних речовин тощо). У системі сучасного міста дернові покриття можуть займати різноманітне положення та площі, виконувати певне функціональне навантаження. Проте стан та якість дернових покриттів у системі сучасного міста потребує значних досліджень.

За класифікацією М.Г. Ільмінських [1], умовно антропогенні екотопи розподіляють на 2 класи: оброблювані та рудеральні. З геоботанічної точки зору, екотопи першого класу зайняті культурфітоценозами, другого – угрупованнями рудеральних видів. У флористичному ж відношенні екотопи, що періодично обробляються, сформовані так званою «культурною флорою», невід'ємним елементом якої є «сеgetальна флора», а рудеральні – «рудеральною флорою». Клас оброблюваних екотопів нараховує три групи типів місць існування:

- декоративна група (парки, сквери, бульвари, газони, клумби);

- примасткова група (сади, городи, палісадники);

- сільськогосподарська група (площі, що зайняті сільськогосподарськими посівами).

Клас рудеральних екотопів також поділяється на групи залежно від типів місцезростань:

- ерозійна група (насипи, пустирі, відвали, ерозійно небезпечні ділянки схилів);

- придорожна група (вздовж автострад, залізничного полотна);

- переулицьна група (двори, стадіони, дитячі та спортивні майданчики, стежки тощо).

- щілинова група (щілини асфальтових покриттів, щілини вздовж вулиць, пристінні щілини);

- звалищна група (звалища, смітєві купи, руїни будівель);

Серед «культурної флори» урбанізованого середовища газони незаперечно займають одне з головних місць, оскільки є невід'ємним компонентом будь-якої садово-паркової чи ландшафтно-декоративної композиції [2]. Перші три групи рудеральних екотопів сформовані різними за своїм функціональним призначенням дерновими покриттями, мають різноманітний флористичний склад та якісні характеристики. Проте навіть більш-менш доглянуті декоративні трав'яністі фітоценози виконують важливу середовищеву та санітарно-гігієнічну роль у міських конгломераціях.

Згідно ботанічного формулювання визначення поняття «газон» – це різновидність штучно створеної людиною лучної рослинності, угруповання багаторічних трав-мезофітів, що формують у надземній частині густий зімкнутий травостій, а у підземній – дернину. На відміну від луків у них повністю відсутня ярусність травостою та значно більшою є густота рослин [3]. У процесі свого розвитку в умовах міста ці флорокомплекси часто піддають відновлювальним процесам, де при відсутності сильного антропопресінгу формуються рослинні угруповання класу *Molinio-Arrhenatheretea*. Нерегулярний догляд за такими покриттями призводить до того, що за зовнішнім виглядом останні можуть класифікуватися як газон лучного типу [2], але часто не відповідають своєму просторово-функціональному призначенню.

Матеріали та методи дослідження

Дослідження дернових покриттів різного функціонального призначення проводились протягом вегетаційних сезонів 2003-2004 рр. у м. Києві з метою визначення їх синтаксономічної структури та оцінки еколого-функціонального стану. В ході роботи було виконано біля 700 повних геоботанічних описів за методикою Ж. Браун-Бланке [4], опрацювання їх проводилось з використанням пакету програм Ficen2 [5], визначення та ідентифікація рослинних комплексів проводилась за працями ряду вітчизняних та за-

рубіжних дослідників [6-15]. Загальна декоративність та пагонопродуктивність травостою визначалась за загальноприйнятою методикою [16; 2].

В результаті роботи було складено загальну синтаксономічну схему рослинності дернових покриттів м. Києва та характеристику виділених синтаксонів різного рангу. В даній роботі наведено угруповання класу *Molinio-Arrhenatheretea*, до складу якого входять декоративні покриття різного функціонального призначення. У видовому складі останніх переважаючою групою є види - газоноутворювачі, що формують культурфітоценози відмінної та доброї якості [2].

Синтаксономічна схема рослинності класу *Molinio-Arrhenatheretea* в м. Києві

Cl. *Molinio-Arrhenatheretea* R.Tx. 1937

Ord. *Arrhenatheretalia elatioris* (Pawłowski 1928) Tx. 1931

All. *Agrostio-Festucion rubrae* Puscaru 1956

Ass. *Plantagini lanceolatae-Festucetum rubrae* Scamoni 1956

P.l.-F.r. var. *typicum*

P.l.-F.r. var. *Elytrigia repens*

Ass. *Festucetum rubrae* Rübel 1912

F.r. var. *typicum*

F.r. var. *Elytrigia repens*

All. *Cynosurion cristati* Tx. 1947

Ass. *Lolio-Cynosuretum cristati* Br.-Bl. et De Leeuw 1936

L.-C.c. var. *typicum*

L.-C.c. var. *Poa pratensis*

L.-C.c. var. *Festuca rubra*

B.c. Lolium perenne

Ass. *Agrostio tenuis-Trifolietum repens* (Walther 1977)

Ass. *Leontodono-Poetum pratensis* Anishchenko et L. Ishb. 1989

L.-P.p. var. *typicum*

L.-P.p. var. *Festuca rubra*

L.-P.p. var. *Elytrigia repens*

Ass. *Poetum pratensis* Stepanovič 1999

P.p. var. *Festuca rubra*

P.p. var. *Trifolium repens*

P.p. var. *Elytrigia repens*

P.p. var. *typicum*

B.c. Poa pratensis

Характеристика синтаксонів класу *Molinio-Arrhenatheretea*

Клас об'єднує угруповання лучної рослинності, види яких висувають високі вимоги до забезпечення вологою та поживними речовинами ґрунту. На більшості території України вони репрезентують сіно-кісні та пасовищні луки. Разом з тим, до даного класу належать також і угруповання культурних лук – газонних та дернових покриттів населених територій.

Основні етапи вивчення та синтаксономічних досліджень лучної рослинності відносяться переважно до 1930-1960 років нашого століття. В той час використання луків мало помірний характер і була можливою флористично тонка диференціація їх угруповань. Інтенсивне використання територій під пасовища та сінокошення, проведення на них покращувальних агротехнічних заходів сприяло активним змінам у рослинному покриві луків та виникненню нових рослинних угруповань [15].

Перша еколого-флористична диференціація угруповань луків відносилась до *Arrhenatheretum elatioris* класу *Molinio-Arrhenatheretea* (за Braun-Blanquet, 1915). На сьогодні існують значні розбіжності у розумінні різними дослідниками об'єму даного класу і питання даного типу є досить дискусійним. Нами дотримана позиція Я. Моравця та Г. Пассарже, де в класі *Molinio-Arrhenatheretea* розглядається два порядки [14, 15].

Розподіл класу на порядки відбувається на основі різних вимог рослинних угруповань до рівня зволоження. Угруповання рослинності дернових покриттів відноситься до одного порядку – *Arrhenatheretalia*, діагностичними видами для якого є діагностичні види класу – *Achillea submillefolium*, *Bellis perennis*, *Cynosurus cristatus*, *Dactylis glomerata*, *Leontodon autumnalis*, *Lotus corniculatus*, *Phleum pratense*, *Agrostis tenuis*, *Festuca rubra*, *F. pratensis*, *Poa pratensis*, *Trifolium pratense*, *Plantago lanceolata*, *Prunella vulgaris*, *Carex hirta*, *Taraxacum officinale* та ін.

Порядок *Arrhenatheretalia* Tüxen 1931

Угруповання даного синтаксону поширені переважно на багатих чорноземних ґрунтах з високим рівнем зволоження та діагностуються видами класу. Угруповання дернових покриттів м. Києва відно-

сяться до двох союзів класу – *Agrostio-Festucion rubrae* Puscariu 1956 та *Cynosurion cristati* Tx. 1947, які складають ряд асоціацій та варіантів.

Союз *Agrostio-Festucion rubrae*

Діагностичні види: *Festuca rubra* agg., *Agrostis tenuis*.

Угруповання відносно небагатих ґрунтів, що зростають у посушливих умовах та характеризуються незначним флористичним багатством. Через невелику кількість діагностичних видів союз є маловизначним, але угруповання його характеризуються значною флористичною стабільністю та приуроченістю до посушливих місцезростань [15]. До його складу входять дві асоціації. Наявність поодиноких видів класів *Chenopodietea* та *Artemisietea vulgaris* свідчить про низький рівень декоративності даних культурфітоценозів та проходження в них відновлювальних процесів.

Асоціація *Plantagini lanceolatae-Festucetum rubrae* Scamoni 1956

Діагностичні види: *Festuca rubra*, *Plantago lanceolata*, *Poa pratensis*, *Agrostis tenuis*, *Daucus carota*.

Угруповання представлені на свіжих чорноземних ґрунтах, злегка опіщаних чи глинистих, піддаються нечастому низькому скошуванню. Ділянки освітлені чи затінені на 10-20%. Інтенсивний догляд, як правило, відсутній, зрідка скошується на висоту до 5 см. Угруповання витримують незначне витоптування, через відсутність підтримання декоративності часто до флористичного складу входять рудеральні види (*Medicago lupulina*, *Phalacrolooma annuum*, *Glechoma hederaceae* тощо). Проективне покриття фітоценозів досить значне – 45-100%, видовий склад – 10-24 види. Декоративність їх відносно невисока, але при належному рівні зволоження та скошування можуть формувати травостій доброї якості. На території регіону дослідження виділяється два варіанти даної асоціації (табл. 1).

Угруповання поширені як у правобережній, так і у лівобережній частині міста. Локалітетами для них є узбіччя тротуарів, широкі галявини в парках масового відпочинку та міських лукопарках.

Таблиця 1. Фітоценотична характеристика союзу *Agrostio-Festucion rubrae* класу *Molinio-Arrhenatheretea*

Проективне покрит- тя	80	100	90	95	95	95	100	45	80	40	15	100	95	100	100	ЧП	80	98	80	75	95	100	90	100	100	30	ЧП	
Кількість видів	23	20	18	14	18	17	24	15	11	11	10	11	14	14	10		235	210	256	48	314	472	312	474	473	2		13
Номер опису	200	80	201	165	166	222	209	197	313	320	150	357	354	85	87		235	210	256	48	314	472	312	474	473	2		13
D.s. Ass. Plantagini lanceolatae-Festucetum rubrae																												
Plantago lanceolata	+	+	+	1	1	+	+	+	+	+	1	1	+	+	1	V	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Elytrogia repens	1	+	2	2	2	2	4	1	1	1	.	.	.	.	.	IV	2	4	4	2	.	.	.	.	.	.	.	II
D.s. Ass. Festucetum rubrae																												
D.s. All. Agrostio-Festucion rubrae																												
Festuca rubra	5	4	2	2	2	3	2	2	1	4	2	2	4	2	2	V	3	2	1	1	2	5	1	5	5	2	V	
Agrostis tenuis	1	.	1	.	.	3	1	.	.	.	1	.	.	.	.	II	.	.	+	5	.	.	.	.	.	.	.	I
D.s. Ord. Arrhenetheretalia [Cl. Molinio-Arrhenatheretea]																												
Achillea millefolium	2	1	1	+	1	1	1	1	1	.	1	.	1	+	+	V	.	1	.	.	+	.	1	1	.	.	II	
Taraxacum officinale	+	3	1	1	1	.	1	+	1	1	1	1	2	1	1	V	.	1	+	+	+	.	+	1	.	.	III	
Leontodon autumnalis	.	1	.	+	1	.	.	.	.	.	.	.	5	3	+	II	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Trifolium pratense	1	+	1	.	.	3	1	1	.	.	+	+	+	.	+	IV	.	4	.	+	.	.	.	.	1	.	II	
Lotus ucrainicus	1	1	1	.	.	2	1	+	.	1	.	.	.	.	.	III	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Festuca valesiaca	.	.	.	.	.	.	.	+	.	1	.	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	I	
Potentilla reptans	.	.	.	.	1	.	2	2	.	1	.	.	.	.	.	I	.	1	.	.	1	1	.	.	.	.	II	
Festuca pratensis	1	.	1	.	.	1	.	1	.	.	.	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Dactylis glomerata	+	.	+	+	.	.	.	.	1	+	1	.	1	1	.	III	.	.	3	.	.	.	.	.	1	.	I	
Poa pratensis	1	4	.	5	5	.	1	3	.	.	1	1	3	5	5	IV	.	+	.	.	.	.	.	.	+	.	I	
Carex praecox	.	+	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	3	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	I	
Carex hirta	1	.	.	.	.	.	3	+	1	1	.	.	.	.	.	II	.	1	.	.	1	.	.	.	+	.	II	
Phleum pratense	.	.	.	.	1	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
D.s. Cl. Plantaginetea majoris																												
Trifolium repens	.	1	.	.	.	.	1	+	.	.	.	+	.	1	1	II	.	1	.	.	.	.	2	1	.	.	II	
Lolium perenne	.	.	.	.	.	+	+	.	.	.	.	.	.	.	.	I	5	.	2	.	.	.	.	.	.	.	I	
Plantago major	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	I	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Capsella bursa-pastoris	.	+	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	I	
Polygonum aviculare	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	1	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	I	
Poa annua	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Potentilla anserina	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	1	.	.	I	.	1	.	.	.	.	.	.	1	.	I	
D.s. Cl. Chenopodietea																												
Chenopodium album	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	I	
Glechoma hederacea	+	1	.	.	.	+	.	.	1	.	.	.	1	1	+	III	.	+	.	.	+	.	.	.	.	.	I	
Medicago lupulina	1	1	4	.	.	.	1	2	.	.	+	1	+	1	.	IV	.	1	.	.	.	+	+	+	1	.	III	

На території м. Києва угруповання є широко представленими у обох частинах, займають відкриті та загінені локалітети на чорноземних та чорноземно - опіщаних ґрунтах. Можуть мати високий рівень декоративності при належному агротехнічному догляді.

Союз представлений чотирма асоціаціями з рядом варіантів, які більш детально характеризують екотоп певного культурфітоценозу.

Acoziaция *Lolio-Cynosuretum cristati* Br.-Bl. et De Leeuw 1936

Діагностичні види: *Lolium perenne*, *Trifolium repens*, *Festuca pratensis*, *Plantago major*, *Capsella bursa-pastoris*.

Угрупування даного типу поширені на супіщаних та злегка глинистих ґрунтах відкритих чи помірно затінених локалітетів. Протягом всього вегетаційного сезону, навіть при низькому рівні ґрунтового зволоження, тримають помірний зелений колір та свіжість. Мають значне проективне покриття (в середньому 85-100%). Наявність у прогалинах травостою таких видів як *Plantago major* та *Capsella bursa-pastoris*, є нормальним для природного стану асоціації, проте їх присутність на газонах є небажаною, оскільки вони знижують експлуатаційні характеристики та декоративні властивості культурфітоценозів. Частота трапляння цих видів ще раз підтверджує напівнатуралізований характер угруповань дернових покриттів.

Флористичний список фітоценозів даного типу нараховує 5-16 видів, значну частку яких можуть займати діагностичні види класу *Plantaginetea majoris*, що свідчить про наявність процесів ушільнення ґрунту під впливом тих чи інших чинників урбанізованого середовища (табл. 2).

На території регіону дослідження в межах асоціації виділяється чотири варіанти, які більш конкретно репрезентують умови існування та розвитку дернових покриттів даного типу.

Таблиця 2. Фітоценотична характеристика асоціації *Lolio-Cynosuretum cristati* класу *Molinio-Arrhenatheretea*

Проективне покриття	75	16	10	90	171	9	95	221	14	40	177	13	98	173	11	95	433	10	100	444	9	90	204	6	100	152	14	90	180	8	100	477	13	95	434	7	85	484	7	90	336	9	100	448	7	100	397	8	100	237	16	85	424	9	100	428	9	85	174	8	90	100	7	98	61	13	50	239	9	80	419	7	100	28	18	50	39	12	97	58	12	100	220	10	100	337	6	100	219	16	100	258	12	95	259	10	85	260	15	95	263	12	95	107	5	90	409	6	100	262	5	95	410	8	90	153	8	80	1	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Кількість видів	16	10	90	171	9	95	221	14	40	177	13	98	173	11	95	433	10	100	444	9	90	204	6	100	152	14	90	180	8	100	477	13	95	434	7	85	484	7	90	336	9	100	448	7	100	397	8	100	237	16	85	424	9	100	428	9	85	174	8	90	100	7	98	61	13	50	239	9	80	419	7	100	28	18	50	39	12	97	58	12	100	220	10	100	337	6	100	219	16	100	258	12	95	259	10	85	260	15	95	263	12	95	107	5	90	409	6	100	262	5	95	410	8	90	153	8	80	1	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Номер опису	240	16	10	90	171	9	95	221	14	40	177	13	98	173	11	95	433	10	100	444	9	90	204	6	100	152	14	90	180	8	100	477	13	95	434	7	85	484	7	90	336	9	100	448	7	100	397	8	100	237	16	85	424	9	100	428	9	85	174	8	90	100	7	98	61	13	50	239	9	80	419	7	100	28	18	50	39	12	97	58	12	100	220	10	100	337	6	100	219	16	100	258	12	95	259	10	85	260	15	95	263	12	95	107	5	90	409	6	100	262	5	95	410	8	90	153	8	80	1	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Festuca rubra	4	+	+	+	1	3	2	1	1	4	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				

D.s. Ass. Lolio-Cynosuretum cristaj

Lolium perenne	2	4	1	2	4	4	.	1	2	1	1	.	+	4	1	+	+	+	+	1	5	3	3	.	.	.	.	1	5	2	5	1	2	5	2	5	5	IV
Trifolium repens	1	1	1	1	1	1	1	1	3	+	1	1	1	2	2	2	5	5	5	1	3	1	1	+	+	+	5	+	1	1	1	5	1	5	+	1	.	V
Festuca pratensis	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Plantago major	+	1	+	+	1	+	+	1	+	+	.	+	+	.	1	.	1	.	1	.	.	+	1	+	.	1	+	+	.	1	1	1	1	.	.	.	IV	
Capsella bursa-pastoris	+	+	.	.	+	+	.	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	+	.	.	.	.	+	1	1	+	.	.	.	.	.	.	II	

D.s. All. Cynosurion cristati

[illegible]

D.s. Ord. Arrhenetheretalia [Cl. Molinio-arrehenathereteal]

[illegible]

D.s. Cl. Agropyretea repentis

Elytrigia repens 2 . . . 1 1 . 1 . . . 1 . + 4 2 I

D.s. Cl. Plantaginetea majoris

Polygonum aviculare	.	+	+	1	+	+	.	.	.	.	.	.	+	.	1	+	.	+	+	.	1	.	1	.	1	+	.	1	.	III
Poa annua	.	3	3	.	1	1	4	.	.	.	1	.	.	+	3	.	1	.	.	.	4	.	.	1	.	.	.	.	.	II
Prunella vulgaris	.	.	.	.	+	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I
Lolium multiflorum	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I
Potentilla anserina	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	+	.	.	.	.	1	.	1	+	.	.	1

D.s. Cl. Chenopodietea

[illegible]

Звідка трапляються види: *Rumex acetosa* – 1; *Lolium perenne* – +; *Stellaria media* – +1; *Veronica teucrium* – +; *Ranunculus polyanthemos* – +; *Geum urbanum* – +; *Festuca ovina* – +; *Melandrium album* – +; *Festuca pseudodalmatica* – +1; *Hypericum perforatum* – +; *Galium verum* – 1; *Artemisia absinthium* – +; *Trifolium campestre* – +; *Lysimachia nummularia* – 1; *Euphorbia virgultosa* – +; *Origanum vulgare* – +; *Viola tricolor* – +; *Arctium minus* – 2; *Urtica dioica* – +; *Brassica campestris* – +; *Bromus squarrosus* – +; *Bromus mollis* – 1; *Medicago procumbens* – +; *Geranium bohemicum* – 1; *Polygonum persicaria* – +; *Geranium pratense* – +; *Erysimum cheiranthoides* – 1; *Galinsoga parviflora* – +; *Matricaria perforata* – 1; *Anagallis arvensis* – +; *Sisymbrium loeselii* – +; *Plantago scabra* – 1; *Sonchus oleraceus* – +1; *Sonchus arvensis* – 2; *Setaria glauca* – 1-2; *Xanthoxalis stricta* – +; *Vicia cracca* – +; *Arctium tomentosum* – 1.

Асоціація *Leontodono-Poetum pratensis* Anishchenko et L. Ishb. 1989

Діагностичні види: *Leontodon autumnalis*, *Poa pratensis*, *Trifolium repens*.

Угрупування репрезентують типові лучні газонні покриття на чорноземних злегка опіщаних ґрунтах з достатнім рівнем зволоження протягом всього вегетаційного періоду. Освітленість територій значна, проективне покриття коливається в широких межах – 30-100%. Флористично багаті фітоценози (5-17 видів), що піддаються нерегулярному, але досить інтенсивному витоптуванню.

Угрупування даного типу поширені по всій території міста Києва та формують ряд варіантів, які відображають специфіку місцезростання певного дернового покриття (табл. 3).

Вариант *L.-P.p.* var. *typicum*

Діагностичні види: види асоціації.

Угрупування є типовими для всієї території Києва та поширені на чорноземних ґрунтах, переважно наведених, освітленість площ висока, хоча можуть витримувати і середнє затінення. Ґрунт ущільнений як через ґрунтові процеси, так і через незначне дуже нерегулярне вито́птування.

У переважній більшості фітоценози даного типу являють собою старі закинуті газони, вік яких сягає 7-10 років, через відсутність регулярного агротехнічного догляду сформувався комплекс розеткових бур'янів, що значно погіршує загальний декоративний вигляд травостою. Проективне покриття фітоценозів становить 40-100%, видовий склад може нараховувати 5-16 видів рослин, значна частина з яких є пратантами.

Вариант *L.-P.p. var. Festuca rubra*

Діагностичні види: *Festuca rubra*.

Угрупування даного типу широко представлені у правобережній частині міста та зрідка поширені на Лівобережжі. У переважній більшості це газонні травостої високої декоративності, створення яких проводилось з дотриманням необхідних норм, проте з часом догляд знизився і розпочалися процеси відновлення рослинності. Наявність значної кількості бур'янових видів свідчить про поступове зрідження травостою та зміну типу рослинності на угруповання класу *Chenopodietea*. Загальна декоративність травостою становить 3-4 бали, проективне покриття – 50-100%. При проведенні належного агротехнічного догляду дернові покриття даного типу можуть продукувати травостій високої якості та використовуватись для територій з помірним вигоптуванням.

Вариант L.-P.p. var. *Elytrigia repens*

Діагностичні види: *Elytrigia repens*.

Фітоценози варіанту поширені по всій території міста на сухих чорноземних, злегка опіщаних ґрунтах з незначним рівнем зволоження. Як правило, це старі дернові покриття, що зазнають нерегулярного догляду (скошування) та періодичного незначного порушення ґрунтового покриву. Угруповання являють собою певну стадію дигресійного процесу, про що свідчить значна участь діагностичного виду асоціації. Проективне покриття *Elytrigia repens* може сягати 3-20%. Загальне проективне покриття фітоценозів – 50-100%. Для частини описів характерним є наявність значної підстилки, висотою 1-3 см, що свідчить про старий вік газонного покриття та низький рівень агротехнічного догляду.

Угрупування формують дещо зріджений травостій, хоча іноді декоративність сягає показника в 4 бали.

Асоціація *Poetum pratensis* Stepanovič 1999

Діагностичні види: види союзу, *Poa pratensis*.

Угрупування даного типу характеризуються значним домінуванням у травостой тонконогу лучного. На сьогодні не існує єдиної точки зору стосовно синтаксономічного рангу угруповання. Одними дослідниками такі рослинні комплекси розглядаються як дериватні угруповання, іншими – як конкретна асоціація в межах класу *Molinio-Arrhenatheretea*. Нами дотримана позиція вітчизняних дослідників, які вважають такі угруповання окремою асоціацією [6].

Фітоценози являють собою різні за віком та декоративними показниками газонні культурфітоценози різного функціонального призначення (партерні, садово-паркові, спеціального призначення тощо).

1; *Eragrostis minor* – 1; *Echium vulgare* – +; *Verbascum densiflorum* – +; *Sonchus arvensis* – +; *Xanthoxalis stricta* – +; *Vicia cracca* – 1; *Poa compressa* – 1; *Arctium tomentosum* – +.

Варіант *P.p. var. typicum*

Діагностичні види: види асоціації.

Угрупування даного типу репрезентують культурфітоценози, вік яких може сягати 5-15 років. Поширені вони на навезених ґрунтах (торфово-чорноземна суміш), зрідка піддаються агротехнічній обробці. Травостій формує проективне покриття в межах 30-100%, видовий склад налічує 4-9 видів. Іноді присутніми є рудеральні види, що вказує на наявність дигресійно - демуційних процесів у межах фітоценозу. Загальна декоративність відповідає задовільному та доброму рівням, угрупування формують покриття лучного типу та садово-паркові газони.

Варіант *P.p. var. Festuca rubra*

Діагностичні види: *Festuca rubra*.

Фітоценози даного варіанту являються відносно молодими газонними угрупуваннями, що поширені по всій території Києва на партерних, садово-паркових та лучних декоративних покриттях. Як правило, це 4-5-річні культурфітоценози, відсутність належного догляду за якими призвело до появи незначної кількості рудеральних видів у травостій. Формують високе проективне покриття (50-100%) та характеризуються доброю та частково відмінною якістю за шкалою декоративності. Флористична насиченість описів варіює від 5 до 20 видів.

Це лучні ділянки в різноманітних урболандшафтах, поширені на чорноземно-супіщаних, дерново-підзолистих ґрунтах з помірним та середнім рівнем зволоження. Освітленість території коливається в широких межах – 30-100%, іноді піддаються незначному витоптуванню, яке не перешкоджає у значній мірі розвитку належного трав'янистого покриття.

Варіант *P.p. var. Trifolium repens*

Діагностичні види: *Trifolium repens*.

На відміну від попередніх двох варіантів, угрупування даного типу поширені по добре зволожуваних територіях, улоговинках газонів, знижених ділянках. Ґрунти, як правило, чорноземні, з помітними процесами оглеєння. Проективне покриття травостою – 70-100%, флористично небагаті фітоценози – 4-10 видів. Угрупування не піддаються регулярному витоптуванню та формують протягом всього вегетаційного періоду (за умов більш-менш регулярного природного зволоження) зімкнутий травостій доброї якості.

За функціональним призначенням – це угрупування покриттів лучного та садово-паркового типу, ділянок перед житловими будинками, що не зазнають інтенсивного рекреаційного навантаження.

Варіант *P.p. var. Elytrigia repens*

Діагностичні види: *Elytrigia repens*.

Угрупування даного типу репрезентують старі дернові покриття, в яких поступово проходять відновлювальні процеси. Домінування у травостій пірію повзучого вказує на зрідження травостою та виникнення кореневищної стадії відновлення рослинності. Виникають як природно на ділянках газонів з недостатнім рівнем догляду, так і внаслідок незначного порушення верхнього шару ґрунту, коли наявна рослинність не здатна існувати, а у вільні ніші проникають рудеральні комплекси бур'янів.

Проективне покриття фітоценозів даного типу є досить високим – 70-100%, а загальна декоративність доброю.

Базальне угрупування *Poa pratensis*

Являє собою старі газонні покриття, на яких формуються монодомінантні угрупування. Належний рівень догляду за покриттям в час його найінтенсивнішого розвитку дозволив сформуватися міцній дернині та травостою, які перешкоджають проникненню в нього сторонніх видів. Комплекси даного типу є взірцем для створення покриттів з високими експлуатаційними властивостями та належними декоративними властивостями.

Висновки

Таким чином, представленість лучної рослинності на газонах м. Києва, з одного боку, є закономірним явищем, оскільки газонні покриття і є власне штучно створеною лучною рослинністю, а з іншого, наведені рослинні угрупування вказують на процеси олуговіння дернових покриттів та їх натуралізацію за умов відсутності сильного антропопресінгу. Клас представлений одним порядком, двома союзами, що нараховують 6 асоціацій та ряд варіантів. Певний рівень догляду за такими напівнатуралізованими угрупуваннями нерідко призводить до формування декоративних покриттів високої якості та утворення стійких рослинних комплексів на території м. Києва.

РЕЗЮМЕ

Рассматривается эколого-флористическая классификация класса *Molinio-Arrhenatheretea*, распространенного на газонных покрытиях города Киева. Приведена синтаксономическая схема данного класса и представлена характеристика выделенных синтаксонов, их экологические и качественные параметры. Структура класса насчитывает 1 порядок, 2 союза, 6 ассоциаций, 14 вариантов и 2 базальных сообщества и представляет газонные покрытия отличного и хорошего качества.

SUMMARY

Ecological floristic classification of *Molinio-Arrhenatheretea* class, prevailing on the Kyiv grass plots is examined. Syntactic scheme of given class together with syntaxon's characteristics, ecological and qualitative parameters is shown. Specified class consists of 1 order, 2 unions, 6 associations, 14 variants, 2 basal groups and represents grass plots of excellent and good quality.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ворцепнюва М.С. Урбановфлора парків міста Полтави // Актуальні проблеми ботаніки та екології. – Вип. 9. – Матеріали конф. молодих вчених-ботаніків (Канів, 7-10 вересня 2004 р.). – К.: Абетка, 2004. – С.38-40.
2. Лаптев А.А. Газоны. – К.: Наукова думка, 1983. – С 3-106.
3. Горышина В.Г. Растения в городе. – Изд-во Ленингр. ун-та, 1991. – 152 с.
4. Braun-Blanquet J. Plant Sociology: The study of plant communities: transl. from Fr. – NewYork-London: McGraw-Hill, 1932. – 439 p.
5. Косман Є.Г., Сіренко І.П., Соломаха В.А., Шеляг-Сосонко Ю.Р. Новий комп'ютерний метод обробки описів рослинних угруповань // Укр.бот.журн. – 1991. – 48, №2. – С. 98-104.
6. Куземко А.А. Рослинність долини річки Рось: синтаксономія, антропогенна динаміка, охорона. Дис...канд. біол. наук: 03.00.05. – К., 2003. – 270 с.
7. Миркин Б.М., Наумова Л.Г., Соломеш А.И. Современная наука о растительности. – М.: Логос, 2001. – 264 с.
8. Соломаха В.А. Синтаксономія рослинності України. – К.: Фітосоціоцентр, 1996. – 120 с.
9. Соломаха В.А., Костильов О.В., Шеляг-Сосонко Ю.Р. Синантропна рослинність України. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 198-206.
10. Chytrý M., Tichý L. Diagnostic, constant and dominant species of vegetation classes and alliances of the Czech Republic: a statistical revision. – Brno, 2003. – P. 160-167, 168-169.
11. Kopecký K., Hejný S. Die Anwendung einer deduktiven methode syntaxonomischer Klassifikation bei der Bearbeitung der strassenbegleitenden Pflanzengesellschaften Nordostböhmens // Vegetatio. – 1978. – 36, №1. – S.43-51.
12. Dierschke H. Synopsis der Pflanzengesellschaften Deutschlands. Molinio-Arrhenatheretea. – Gottingen, 1997. – 74 s.
13. Matuszkiewicz W. Przegląd do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. – Warszawa: Wydawnictwo naukowe PWN, 2001. – 540 s.
14. Moravec J. a kol. Rostlinna společenstva České republiky a jejich ohrožení. 2 vyd. – Příloha, 1995. – 206 s.
15. Passarge Harro. Pflanzengesellschaften Nordostdeutschlands. II. Helocyperosa und Caespitosa. – Berlin-Stuttgart, 1999. – S. 262-302.
16. Галактионов И.И., Силина К.А. Полевые опыты с газонами // В кн.. Методические рекомендации по научно-исследовательской работе с газонами. – М.: АКХ им. Памфилова ГБС АН СРСР, 1964. – 127 с.

Надійшла до редакції 14.06.2005 р.

УДК 591.593.43(569.4)

**РЕЗУЛЬТАТЫ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА НОЧНОЙ МИГРАЦИЕЙ ПТИЦ
ПРИ ПОМОЩИ РАДИОЛОКАТОРА***А.В. Мацюра**Мелитопольский государственный педагогический университет***ВВЕДЕНИЕ**

Через территорию Израиля проходит интенсивная дневная миграция парящих птиц, которая была достаточно подробно изучена в последние десятилетия [1-3]. Ближний Восток является своеобразным мостом между Африкой и Палеарктикой, через который проходит один из самых интенсивных миграционных путей. Однако о ночной миграции птиц над территорией страны известно не многое. Отсутствие детальной информации о ночной миграции птиц обусловлено техническими сложностями ее изучения. Лишь с применением радара в орнитологических исследованиях, стало возможным получение достоверных данных относительно ночных перемещений птиц. Ряд таких исследований был выполнен в Израиле [4-6], однако характеристики радаров, применявшихся в этих исследованиях, не позволили получить комплексную картину миграции.

Данное исследование стало возможным благодаря совместному проекту Тель - Авивского университета и Министерства обороны Израиля. Высокотензиональный метеорологический радар МРЛ-5, установленный в Латруне (около 20км от Иерусалима, 270м над уровнем моря), оснащенный специализированной компьютерной системой сбора и обработки орнитологической информации [4] позволил собрать достаточно полный материал о ночной миграции над территорией центрального Израиля. Уникальность месторасположения Израиля – на стыке трех континентов и на пересечении основных миграционных путей, позволило выполнить исследование особенностей полета ночных мигрирующих птиц при помощи метеорологического радиолокатора. Полученные результаты характеризуются достаточно высокой степенью достоверности, учитывая расположение радиолокатора и рабочий объем территории, охватываемой лучом антенны.

В задачи исследования входило определение направлений ночных полетов птиц в течение весеннего и осеннего миграционных сезонов и установление скоростей и высот полетов птиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на метеорологическом радаре МРЛ-5 с 1 марта по 31 мая и с 1 августа по 30 ноября. Сбор информации для определения скоростей, направлений и высот полетов ночных мигрирующих птиц осуществлялся методом фото регистрации экрана радара. При этом затвор фотоаппарата оставался открытым в течении трех минут, что соответствовало 18 оборотам антенны на данном угле места. При этом точечные радиозохи от птиц превращались в полосы, что позволило выполнить замеры скорости и направления полетов птиц. Режим горизонтального сканирования выполнялся на углах 0-3° с шагом в один градус. Фотосъемка проводилась каждые полчаса с момента начала ночной миграции (в среднем через полчаса после захода солнца) до 23.00-24.00. На каждой фотографии определялось направление полетов птиц (в стандартных квадратах на севере, юге, западе и востоке, выбор которых был обусловлен отсутствием местников и соответственно хорошим качеством полос от птиц). Всего в процессе исследования было обработано около 3600 фотографий 2001 года и около 2000 фотографий из архивных материалов радиолокатора за период 1998-2000гг. В дополнении к этому, скорость птиц определялась при помощи осциллографа, подключенного к радару, в режиме ручного слежения за одиночной птицей. Всего было отслежено около 2000 птиц в диапазоне высот от 0 до 3км с шагом в 200м (в среднем около 50 птиц для каждого высотного интервала).

Данные о направлении и скорости ветра были получены с ближайшей метеорологической станции Beit Dagan и рассчитывались на основании информации шаров-пилотов и радиозондов.

Для обработки данных о направлениях птиц был использован пакет Oriana for Windows, данные о скоростях и высотах ночной миграции были обработаны при помощи статистических пакетов SPSS 11.0 и Statistica 6.0 for Windows.

РЕЗУЛЬТАТЫ**Высота полетов птиц**

Весной значения высот максимальной концентрации мигрирующих птиц были выше, чем осенью. Так, весной 1999г. эта высота составила 1490м, (SD = 578.91), осенью 2001г. – 980м (SD = 445.84); в 2000 – 1440м (SD = 605.35) и 990м (SD = 504.32) весной и осенью соответственно.

Максимальная высота полетов птиц в течение осенних миграционных сезонов 1998-2000гг. составила 2068м ($SD = 755.35$), для весеннего периода – 2655м ($SD = 760.07$). В течение всех рассматриваемых периодов птицы летели выше весной, чем осенью.

Во время весенней миграции верхняя высота полетов птицы растет с марта по май; осенью высота миграционных полетов незначительно уменьшается с августа по ноябрь, или практически не изменяется, небольшое уменьшение наблюдается только в конце ноября (рис.1).

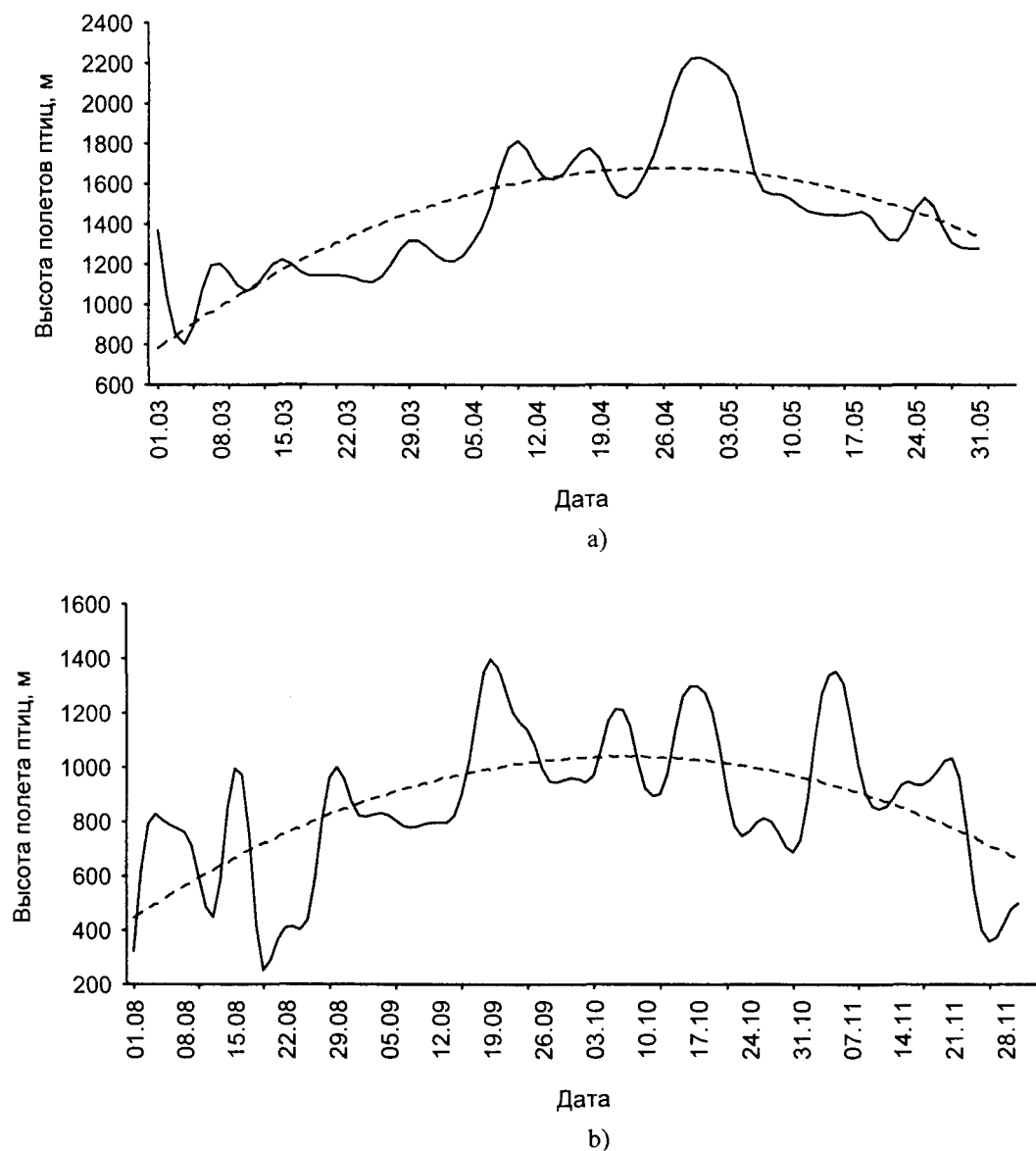


Рис.1 Средние высоты полетов ночных мигрирующих птиц весной и осенью 1998-2000, пунктирные линии – сглаженные кривые, полученные методом скользящего среднего

Вероятная причина этих изменений в высотах полетов – погодные условия. Весной, с марта по май, температура атмосферы увеличивается вместе с температурой подстилающей поверхности; уровень тропопавзы повышается, положительные конвективные потоки наблюдаются чаще выше земли. Влияние бризовых процессов играет важную роль в образовании устойчивых конвективных потоков выше земной поверхности. В течение этого периода море недостаточно нагрето, в течение дневного времени температура земли выше, чем моря, в первой половине ночи контрасты температур между морем и сушей не выравнены. Эти факторы приводят к нестойкой стратификации воздушной температуры выше поверхности земли и вызывают подъем воздушных течений.

Данный процесс при переходе от лета к осени, в условиях Израиля, развивается по-другому. Осенью, подстилающая поверхность и низшие слои атмосферы теплые. Контрасты температур между морем

и сушей значительно меньше, чем весной. Выравнивание температур моря и суши начинается вечером, ночью море становится теплее, чем земля; конвективный компонент выше земли – отрицательный. Только в конце ноября происходит падение температуры, в это время зарегистрировано значительное уменьшение высот полетов птиц.

Основные факторы, которые обуславливают высотное распределение ночных мигрирующих птиц – метеорологические: увеличение уровня тропопавзы и температуры подстилающей поверхности, что обуславливает стремление птиц лететь в прохладных слоях воздуха и орнитологические: изменение видового состава мигрирующих птиц в течение различных периодов весны и осени.

Направления миграционных перемещений птиц

Для анализа направлений миграции птиц относительно высоты полетов были выбраны четыре диапазона с шагом в 500м от 0 до 2000м (в этих пределах сосредоточено около 95% всех мигрирующих птиц). Сравнение направлений в пределах этих высотных диапазонов позволило выявить определенные закономерности пролетных маршрутов (табл. 1)

Таблица 1. Результаты анализа направлений полетов ночных мигрирующих птиц. ($p < 0.001$, Rayleigh test)

Осень			
Высотный диапазон, м	Вектор среднего направления, μ°	Стандартное круговое отклонение	Длина результирующего вектора, g°
0-500	356,90	18,01	0,94
500-1000	0,37	11,89	0,95
1000-1500	17,26	14,79	0,96
1500-2000	12,13	17,34	0,97
Весна			
0-500	173,80	19,57	0,95
500-1000	187,08	12,36	0,98
1000-1500	185,15	14,23	0,97
1500-2000	187,53	15,98	0,96

На графиках (клиновые диаграммы «роз»), представленных ниже (рис. 2) отражены спектры средних значений и статистические пределы направлений полетов птиц. Радиус клиньев соответствует частоте наблюдений.

Суммарное направление ночной миграции птиц осенью составляет 183° , весной – 6° .

Сравнение направлений полетов показало, что осенние направления полетов птиц характеризуются противоположной направленностью по отношению к весенней миграции. Небольшой сдвиг на восток весной обусловлен влиянием боковых ветров – птицы делают поправку на западный ветер.

В соответствии с высотами полетов птиц разных систематических групп были отобраны 4 высотных интервала – от 0 до 2км с шагом 500м. Сравнение направлений полетов птиц по этим высотным диапазонам выявило определенные закономерности и различия пролетных путей.

Так, в интервале 0-500м было обнаружено движение птиц в направлении 135° , причем в большинстве случаев этот пролет наблюдался в первые 2 часа после начала ночной миграции. Высота, на которой пролетают птицы, составляет 250-350м. Исходя из этих данных, мы предполагаем, что в данном случае это миграция околотовных птиц со стороны Средиземного моря к местам отдыха. Выше этих высот подобное явление не наблюдалось. В пользу нашего предположения свидетельствует также общепринятый факт, что ночную миграцию начинают водоплавающие птицы.

Весной картина распределения направлений полетов – противоположная – птицы летят в обратном направлении с небольшим отклонением на восток, вызванным поправкой на западный ветер. Направление полетов в 315° в диапазоне высот 0-500м соответствует, очевидно, миграции околотовных видов птиц через Средиземное море

Сравнительно небольшая величина вариации направлений ночной миграции над территорией центрального Израиля обусловлена устойчивыми погодными условиями в данный период. Для осеннего сезона распределение ветров носит более благоприятный характер, то есть среднее направление близко к направлению миграции, весной направление господствующих ветров менее благоприятное, что заставляет птиц делать поправку на ветер, чтобы следовать курсу полета. Зафиксированное нами отклонение от основного курса миграции (значения которого симметричны для обоих сезонов) вероятно, связано с миграцией водоплавающих птиц через территорию Средиземного моря. Выделение восточного подмаршрута во время весенней миграции, на наш взгляд, обусловлено более сильной зависимостью мигрантов

от расположения мест отдыха: птицы, уставшие после перелета через Сахару, отклоняются от основного курса, чтобы остановиться на отдых.

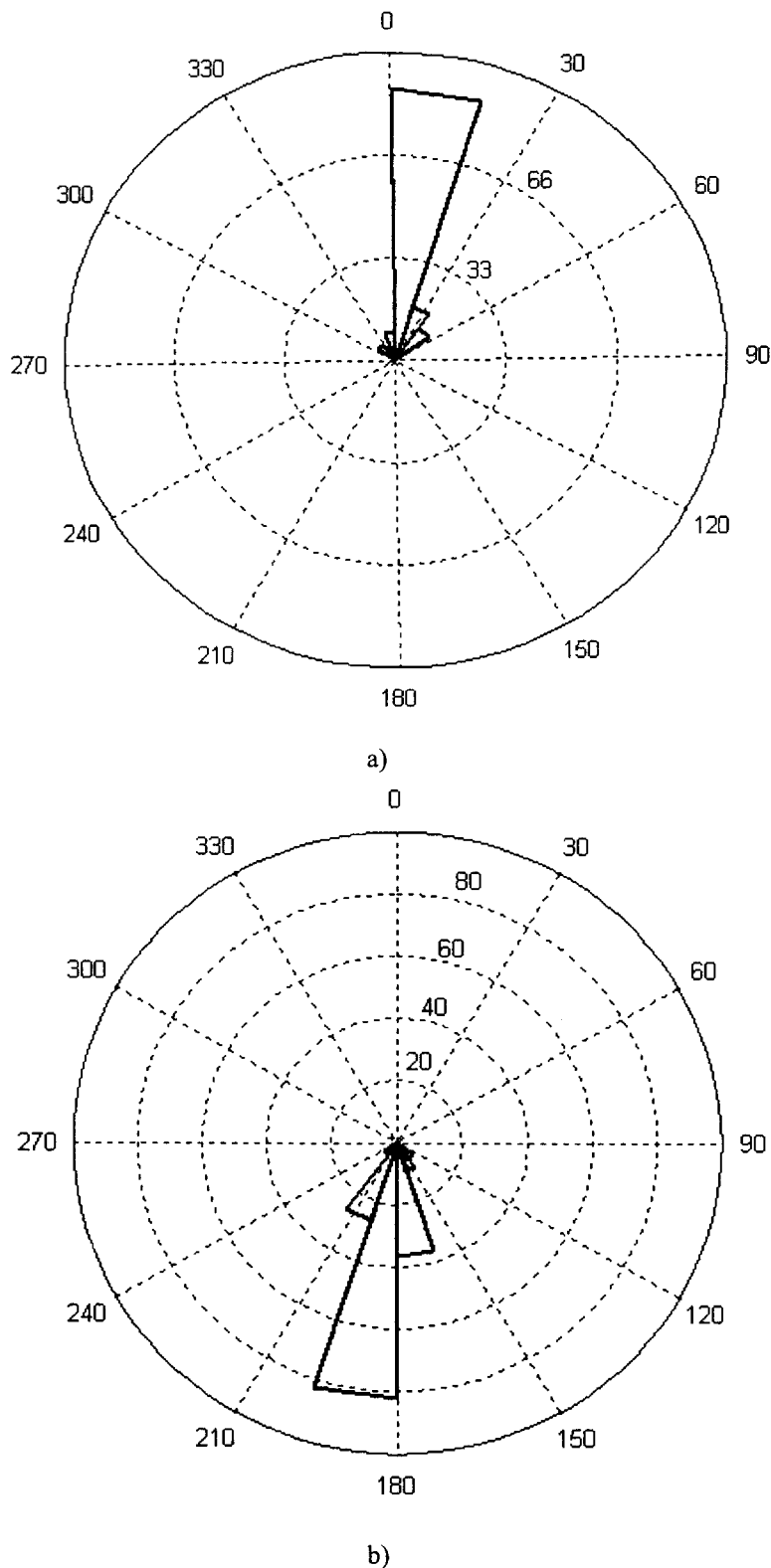


Рис.2. Направления полетов мигрирующих птиц весной (а) и осенью (б) 2001 г.

Вместе с тем, нами было зафиксировано перемещение птиц в направлении 40° на высоте 1500-2000м, что, вероятно, связано с особенностями расположения мест гнездования птиц. Исходя из имеющихся данных о распределении мест отдыха на территории Израиля и мест гнездования птиц в Европе,

потенциальными кандидатами могут быть представители семейства Oenante, Melanocorypha, Sylvidae, Muscicapidae, Laniidae [7].

Мы установили увеличение спектров направлений полета с набором высоты птиц весной и осенью. Причиной этого может быть стремление птиц интенсивнее использовать ветер для оптимизирования расходов энергии во время длительных перелетов. Скорость ветра в тропосфере увеличивается с высотой. Под воздействием широкомасштабных циркуляционных процессов, которые определяют направление ветра в верхних слоях воздуха, направление ветра совпадает с направлением миграционных перемещений птиц [8].

Скорости полетов

Распределение скоростей на высотах в осени и весне показано в таблице 2 (в этом исследовании мы измеряли скорость полета птиц относительно места положения радиолокатора, скорость ветра не учитывалась). Средняя скорость ночных мигрирующих птиц весной была около 14 м/с (50 км/ч; количество птиц = 9350), более 24% всех зарегистрированных птиц летело со скоростью от 10 до 12 м/с, около 35% – от 12 до 14 м/с, 27% – от 14 до 16 м/с.

Таблица 2. Распределение скоростей полетов ночных мигрирующих птиц по высотным диапазонам, 2001г.

Высотный диапазон, м	Весна			Осень		
	Среднее	min	max	Среднее	min	max
200	14,14	11,12	18,75	14,05	11,54	16,67
400	12,94	8,30	18,79	13,74	11,64	16,72
600	13,29	8,94	18,78	14,34	10,00	18,75
800	13,82	9,38	21,42	14,26	10,20	18,54
1000	12,44	10,00	21,50	14,54	10,35	17,86
1200	13,37	8,33	16,22	14,61	12,50	16,67
1400	14,59	10,00	17,05	15,01	10,71	16,90
1600	14,64	13,76	15,79	14,69	11,54	18,64
1800	14,51	12,66	16,62	13,99	13,64	16,69
2000	14,05	13,00	15,00	14,11	10,58	16,78
2200	16,92	12,20	18,75	14,35	10,86	16,60
2400	15,09	11,84	16,70	14,52	11,15	16,85
2600	15,24	12,89	16,67	14,67	11,58	16,92
2800	16,35	11,51	18,75	15,25	12,24	17,21
3000	16,73	13,35	21,43	15,78	12,56	17,95

Средняя скорость ночных мигрантов осенью была около 13 м/с (47 км/ч; кол-во птиц = 11320), около 7% всех птиц летело со скоростью от 10 до 12 м/с, около 75% – от 12 до 16 м/с и почти 21% – от 16 до 18 м/с.

Тенденция увеличения скорости птиц с набором высоты хорошо выражена во время весеннего миграционного сезона. Осенью увеличение скорости незначительно; при переходе от одного воздушного слоя к следующему, скорость полета не изменяется, иногда даже уменьшается.

ВЫВОДЫ

1. Максимальные высоты полета ночных мигрирующих птиц составили 2068 м осенью и 2655 м весной 1998-2000гг. Весной высота растет с марта по май, осенью высота миграции незначительно уменьшается от августа к ноябрю, либо практически не изменяется. Уменьшение высоты полетов происходит только в конце ноября.

2. Средние высоты максимальных концентраций птиц составили 1490м весной и 980м осенью 1999г; 1440м и 990м – весной и осенью 2000г. В течение исследуемого периода птицы летели выше весной, чем осенью.

3. Средние направления полетов птиц составили – 183° осенью и 6° весной.

4. Существует миграционный путь над Средиземным морем. Средние направления полетов птиц, используемых этот путь, составляют 135° осенью и 315° весной. Число птиц, мигрирующих в указанных

направленнях, значительно больше осенью. Вероятным объяснением этого отклонения от общего миграционного направления в нижних слоях высотного диапазона являются миграционные перемещения водоплавающих птиц.

5. Средние скорости полетов ночных мигрирующих птиц составили 13 м/с осенью и 14 м/с весной.

РЕЗЮМЕ

Представлені результати радарних спостережень за нічною міграцією птахів в Ізраїлі. Для вивчення нічної міграції застосовувалося відстежування одиночних птахів в ручному режимі і автоматичне сканування. Середні висоти максимальної концентрації нічних мігруючих птахів склали 985м восени та 1465м весною за даними 1998-2000рр. Максимальні висоти польотів склали 2068м і 2655м відповідно. Середні напрямки нічної міграції дорівнювали 183° весною і 6° восени. Була відмічена міграція водоплавних птахів в нижньому висотному діапазоні над Середземним морем. Середні напрями цих польотів відрізнялися від головного прольотного шляху і склали 135° восени і 315° – весною. Середні швидкості польотів нічних мігруючих птахів дорівнювали 14 м/с (50 км/г) весною і 13 м/с (47 км/г) восени.

SUMMARY

The results of radar-tracking supervisions over the night migration in Israel are submitted. The tracking of single birds and automatic conical scanning were used for the study of nocturnal migratory flights. The average flight altitudes of maximum concentrations of night migration were 985m in autumn and 1465m in spring of 1998-2000, maximum flight altitudes were 2068m and 2655m correspondingly. The mean track direction of the night bird migration was 183° in spring and 6° in autumn. The migration of waterfowl over the Mediterranean Sea in the low altitude band was registered. Their average headings differ from the general migratory path, averaging 135° in autumn and 315° in spring. The average birds' ground-speed was 14 m/s (50 km/h) in spring and 13 m/s (47 km/h) in autumn.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Leshem Y., Yom-Tov Y. The magnitude and timing of migration by soaring raptors, pelicans, and storks over Israel // Ibis 138, – 1996. – P. 188-203.
2. Shirihai H., Smith J.P., Kirwan Guy M., Alon Dan. A guide to the birding hot-spots of Israel (Vol. 1-2). – Israel Ornithological Center, 2000. – P. 24-62.
3. Yom-Tov Y. Bird migration in Israel // The Zoogeography of Israel. – W. Jung Publishers: Dordrecht, Boston, Manchester, 1988. – P. 454-497.
4. Alfia H. Surveillance radar data on nocturnal bird migration over Israel, 1989-1993 // Israel J. Zoology 41 (3), 1995. – P.517-522.
5. Bruderer B. Radar studies on nocturnal bird migration in the Negev // Ostrich 65, 1994. – P. 204-212.
6. Bruderer B., Liechti F. Variation in density and height distribution of nocturnal migration in the south of Israel // Israel J. Zoology 41(3), -1995. – P. 477-489.
7. Dinevich L., Leshem Y., Gal, A., Kapitannikov A. Study of Bird Migration by Means of the MRL5 Radar // Scientific Israel Technological Advantages, 2, – 2000. – P. 94-104.
8. Jaffe S. Climate of Israel // The zoogeography of Israel. – W. Jung Publishers: Dordrecht, Boston, Manchester, 1988. – P. 24-30.

Надійшла до редакції 06.10.2005 р.

УДК 641.18:581.526.42

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БУРОУГОЛЬНЫХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ДРЕВЕСНО-КУСТАРНИКОВЫЕ ПОРОДЫ. СООБЩЕНИЕ 2.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГУМАТА АММОНИЯ НА РЕГЕНЕРАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЧЕРЕНКОВ И ОТЗЫВЧИВОСТЬ ЛЕСНЫХ ПОРОД К ВНЕКОРНЕВОЙ ОБРАБОТКЕ**

В.А. Бородавка, Т.Н. Короткова*, Н.Г. Пизюк*, Ю.Н. Зубкова, А.В. Бутюгин, В.А. Булли, И.А. Рыктор
* Мариупольская лесная научно-исследовательская станция*

Проведенные исследования по применению бороугольного гумата аммония и остаточных углей в качестве стимуляторов роста и адаптогенов в лесоводственной практике подтвердили целесообразность использования и высокую эффективность указанных препаратов (Сообщение 1) [1]. Целями настоящей работы исследований являлось изучение:

- реакции сеянцев и саженцев на внекорневую подкормку водными растворами препаратов;
- стимулирования регенерационной способности черенков путем предпосадочной обработки.

При внекорневой обработке ростовые вещества, микроэлементы, удобрения поступают в растения путем впитывания растворов через поверхность тканей листьев, хвои, коры. Питательные вещества, поглощенные листьями, включаются непосредственно в синтез органических веществ, а иногда переносятся в другие органы растений и используются во внутриклеточном обмене, оказывая влияние на важнейшие физиологические процессы (фотосинтез, рост и др.). Положительное влияние внекорневых подкормок заключается также в повышении активности процессов реутилизации (повторного использования) элементов питания в органах растений, учитывая, что многие компоненты питательных смесей имеют ростактивирующие свойства. Доказано, что внекорневые подкормки оказывают благотворное влияние на корневое питание (поглощение питательных веществ, количество корневых выделений и даже ризосферную микрофлору). Внекорневые подкормки позволяют равномерно разместить по площади небольшие дозы удобрений, проводить строго дифференцированное питание растений в разные фазы и стадии их развития, что сохраняет растения от природных аномалий погоды и адаптирует их к внешней среде [2-4]. Расход микроудобрений, например, при проведении внекорневых подкормок древесных пород, сокращается в среднем в 3 – 8 раз и повышает их использование до 90 % (при корневом питании древесными растениями усваивается около 10 % удобрений).

Учитывая вышесказанное, биостимулирующие свойства гумата аммония были изучены при внекорневой обработке растворами гумата сеянцев следующих древесных пород: абрикоса обыкновенного (*Armeniaca vulgaris* Lam.), акации белой (*Robinia pseudoacacia* L.), гледичии трехколючковой (*Gleditsia triacanthos* L.), ели обыкновенной (*Picea abies* (L.) Karst.), сосны крымской (*Pinus pallasiana* Lamb.), дуба красного (*Quercus borealis* Michx.), лещины обыкновенной (*Corylus avellana* L.), ели колючей (*Picea pungens* Engelm.), алычи (*Prunus divaricata* Ledeb.), ореха грецкого (*Juglans regia* L.), саженцев ели колючей (форма голубая) (*Picea pungens* f. *Glaucia* Beissn.). Внекорневую обработку проводили растворами гуматов аммония с концентрациями $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3} \%$; $2,5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-3} \%$; $3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-3} \%$.

Внекорневая обработка древесных пород гуматом аммония была проведена дважды за вегетационный период в фазы активного роста побегов. Критерием оценки биоактивного влияния гумата аммония на сеянцы и саженцы древесно-кустарниковых пород служили таксационные показатели и сохранность культур в насаждениях. Результаты опытов представлены в таблицах 1,2,3. Среди испытанных культур наиболее чувствительными на внекорневую обработку гуматами оказались гледичия трехколючковая, лещина обыкновенная, алыча, дуб красный, сосна крымская, ель обыкновенная, ель колючая (форма голубая). Однако, следует указать на значительные различия в индивидуальной чувствительности культур к используемым концентрациям гумата аммония. Так, гледичия трехколючковая положительно реагировала на гумат аммония в области всех исследованных концентраций ($2,5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-3} \%$) увеличением высоты и диаметра сеянцев (табл.1). Параллельно проводимый опыт на культуре абрикоса обыкновенного выявил, что оптимальной является концентрация гумата $2,5 \cdot 10^{-6} \%$, обеспечивающая достоверный прирост высоты сеянцев. Увеличение концентрации гумата до $2,5 \cdot 10^{-3} \%$ оказывало отрицательное действие на ростовые процессы. На культурах дуба красного и сосны крымской наибольшие значения прироста по высоте (А) и сохранности (В) сеянцев получены при использовании растворов гумата аммония с концентрациями $2,5 \cdot 10^{-6} \%$ – $2,5 \cdot 10^{-5} \%$ (табл. 2). Для дуба красного эти показатели имеют значения соответственно (А) : 164 – 172 % к контролю; (В): 97 – 98 % при контрольных 92 %; для сосны крымской (А) : 147 – 145 % к контролю; (В): 80 – 82 % при контрольных 79 % . Заслуживает внимания тот факт, что для дуба красного положительный эффект сохраняется и при более высокой концентрации гумата $2,5 \cdot 10^{-4} \%$:

(А) – 119%, (В) – 96%; тогда как на сосну крымскую эта концентрация оказывает угнетающее действие: (А) – 87%, (В) – 76%.

Наиболее эффективными для таких пород, как ель обыкновенная и ель колючая ф. голубая являются концентрации гумата – $1,0 \cdot 10^{-5}$ % – $1,0 \cdot 10^{-4}$ % (табл. 2). Прирост по высоте сеянцев ели обыкновенной достигает 133-141% к контролю, сохранность 85-87 % при контрольных показателях 80 %. Для насаждений пятилетних саженцев ели колючей ф. голубая прирост по высоте составляет 132-136 %, сохранность – 100%. Обработка культур растворами с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ % вызывает незначительное снижение ростовых показателей.

Лещина обыкновенная, алыча, орех грецкий проявляли отзывчивость к гумату аммония в еще более низких концентрациях: $1,0 \cdot 10^{-6}$ % – $1,0 \cdot 10^{-5}$ %. Прирост по высоте и диаметр сеянцев к контрольным показателям составляли соответственно для лещины обыкновенной 123,2 – 133,8 % и 123,9 – 126,8 %; для алычи 116,2 – 118,1 % и 115,8 – 132,8 %; для ореха грецкого 106,4 – 111,5 % и 105,5 -108,8 %.

Общей тенденцией является угнетающее действие высоких концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ %, $2,5 \cdot 10^{-3}$ %, $3 \cdot 10^{-3}$ % на большинство исследованных пород. Следует отметить также, что для пород, положительно реагирующих на гумат аммония, характерно как увеличение высоты, так и диаметра сеянцев и саженцев. Количественно преобладает прирост высоты над приростом диаметра. Таким образом, наблюдается явное общее стимулирование развития растений при высоких показателях их сохранности.

Таблица 1. Таксационные показатели сеянцев древесных пород, обработанных гуматом аммония

Порода	Концентрация гумата аммония, %	Высота, см			Диаметр, мм		
		X	$X_{\min} - X_{\max}$	% к контролю	Y	$Y_{\min} - Y_{\max}$	% к контролю
Абрикос обыкновенный	Контроль	83,1	80,4 – 85,9	100,0	8,8	8,8 – 9,2	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	91,3	83,0 – 93,6	109,8	9,1	6,4 – 11,8	102,9
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	86,5	84,7 – 88,8	104,0	7,0	6,6 – 7,4	79,2
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	87,8	85,2 – 90,4	105,6	8,5	8,2 – 8,8	96,1
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	74,4	71,8 – 76,9	89,4	7,4	6,9 – 7,8	83,5
Гледичия трехколючковая	Контроль	54,1	52,6 – 52,6	100,0	5,4	5,2 – 5,5	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	60,7	59,7 – 61,6	112,1	5,8	5,6 – 5,9	107,4
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	60,0	57,6 – 62,4	110,9	5,4	5,3 – 5,5	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	61,3	59,6 – 63,0	113,3	5,8	5,5 – 6,1	107,4
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	65,2	62,9 – 67,5	120,5	5,7	5,6 – 5,8	105,6

Таблица 2. Влияние гумата аммония на прирост и сохранность древесных пород (внекорневая обработка)

Порода	Концентрация гумата аммония, %	Прирост по высоте		Сохранность, %
		$X \pm S_{x t_{0,5}}$, см	% к контролю	
Дуб красный (2-х летние сеянцы)	Контроль	$5,3 \pm 0,72$	100,0	92
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \pm 0,31$	164,5	98
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \pm 0,32$	172,3	97
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \pm 0,54$	119,1	96
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \pm 0,12$	92,2	92
Сосна крымская (однолетние сеянцы)	Контроль	$4,0 \pm 0,11$	100,0	79
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \pm 0,10$	147,4	80
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \pm 0,08$	145,6	82
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \pm 0,01$	87,3	76
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \pm 0,04$	80,1	78
Ель обыкновенная (2-х летние сеянцы)	Контроль	$7,0 \pm 0,31$	100,0	80
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \pm 0,45$	111,2	82
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \pm 0,12$	141,4	85
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \pm 0,23$	133,3	87
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \pm 0,24$	96,1	75
Ель колючая ф. голубая (5-летние саженцы)	Контроль	$13,5 \pm 0,67$	100,0	100
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$14,0 \pm 0,71$	104,5	100
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$17,8 \pm 0,56$	132,2	100
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$18,3 \pm 0,67$	136,1	100
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$12,7 \pm 0,56$	94,3	100

Таблица 3. Таксационная характеристика сеянцев древесных пород, обработанных гуматом аммония

Порода	Концентрация гумата аммония, %	Прирост по высоте		Диаметр	
		$\bar{X} \pm S_{x,t_{0.5}}$, см	% к контролю	$\bar{Y} \pm S_{y,t_{0.5}}$, см	% к контролю
Лещина обыкновенная	Контроль	19,7 $\pm$ 1,56	100,0	0,71 $\pm$ 0,01	100,0
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁶	24,3 $\pm$ 1,71	123,2	0,88 $\pm$ 0,04	123,9
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁵	26,4 $\pm$ 1,76	133,8	0,90 $\pm$ 0,03	126,8
Алыча	Контроль	50,8 $\pm$ 1,17	100,0	0,58 $\pm$ 0,01	100,0
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁶	59,0 $\pm$ 3,04	116,2	0,77 $\pm$ 0,01	132,8
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁵	59,9 $\pm$ 2,94	118,1	0,67 $\pm$ 0,01	115,2
Орех грецкий	Контроль	21,2 $\pm$ 0,58	100,0	0,91 $\pm$ 0,04	100,0
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁶	23,6 $\pm$ 0,81	111,5	0,96 $\pm$ 0,04	105,5
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁵	22,6 $\pm$ 0,66	106,4	0,99 $\pm$ 0,03	108,8
Ель колючая ф. голубая	Контроль	11,9 $\pm$ 0,72	100,0	-	-
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁶	12,4 $\pm$ 0,69	104,3	-	-
	1,0 $\cdot$ 10 ⁻⁵	12,7 $\pm$ 0,47	106,7	-	-

Эти сведения представляют научную и практическую ценность и являются основой для разработки рекомендаций по применению гумата аммония в производственных масштабах.

В настоящее время в лесоводственной практике проявляют определенный интерес к получению вегетативного посадочного материала (корневых отпрысков, отводков, укорененных черенков). Это обусловлено рядом преимуществ вегетативного размножения перед семенным, при котором происходит расщепление по основному признаку. Вегетативно полученные особи полностью повторяют фено- и генотип исходного материнского растения. Чаще всего способ укоренения черенков используют для размножения древесно-кустарниковых пород, имеющих оригинальную форму кроны – плакучую, шаровидную, а так же окраске листьев или хвои – золотистые формы, пурпурные, белоокаймленные и др. Способность отдельных частей растения, в частности побегов, к ризогенезу определена длительным эволюционным процессом и характерна в природных условиях для пород, произрастающих в хорошо обеспеченных местах (ива, тополь). В настоящее время этот способ размножения широко применяется для большого набора пород, не размножающихся таким образом в природных условиях. Необходимо лишь создание соответствующих условий и соблюдение специфических требований: температурного режима, влажности воздуха и субстрата, возраста растений, типа побега и т.д. Среди важных приемов по усилению регенеративной способности черенков выделяется их обработка растворами микроэлементов и ростовых веществ. Эти приемы особенно актуальны с позиций существования различной регенерационной способности разных древесно-кустарниковых пород.

Условно породы, характеризующиеся различной степенью укоренения черенков, разделяют на четыре группы: хорошо укореняющиеся (свыше 60 %), удовлетворительно (от 31 до 60 %), плохо укореняющиеся (от 1 до 30 %) и не укореняющиеся [5].

Влияние гумата аммония на регенерационную способность черенков изучена на следующих культурах: тамарикс ветвистый (*Tamarix ramosissima* Ledeb.), тополь Торопогрицкого (*populus Toropogritskii*), розы садовые (сорта Куин Элизабет, Дам де Кер, Роз Гожар, Баккара, Анжелика, Бургунди), ива корзиночная (*Salix viminalis* L.), смородина черная (*Ribes nigrum* L.), смородина золотистая (*Ribes aureum* Pusch.), спирея средняя (*Spiraea media* Schmidt), лициум (*Lycium barbarum* L.), можжевельник обыкновенный форма колонновидная (*Juniperus communis* f. *hibernica* Gord.), можжевельник казацкий (*Juniperus sabina* L.), туя западная (*Thuja occidentalis* L.), бересклет японский ф.белопятнистая (*Euonymus japonica* f. *Argenteo variegata* Hort.), камписис (*Campsis radicans* (L.) Seem.), виноград амурский (*Vitis amurensis* Rupr.), снежноягодник кистевой (*Symphoricarpos rivularis* Suksdorf.).

Для обработки базальной части черенков использовали растворы гумата аммония с концентрацией: 1 $\cdot$ 10⁻⁶ – 1 $\cdot$ 10⁻³ %; 2,5 $\cdot$ 10⁻⁶ – 2,5 $\cdot$ 10⁻³ %; 3 $\cdot$ 10⁻⁶ – 3 $\cdot$ 10⁻³ %. В результате проведенных работ получены значимые научно-практические данные, представленные в табл. 4,5,6. На различных породах под действием гумата аммония проявлялась стимуляция ризогенеза и, как следствие, увеличение укореняемости черенков. Видовая отзывчивость на гуматы аммония и чувствительность к различным используемым концентрациям широко варьирует, достигая максимального увеличения укореняемости черенков более чем на 100% к контролю для определенных пород. Например, на розах сорта Дам де Кер применение раствора с концентрацией гумата 2,5 $\cdot$ 10⁻⁶ – 2,5 $\cdot$ 10⁻⁴ % повышает укореняемость черенков до 40,3-45,1 % на фоне контрольных показателей 20,7 %. Лучшие результаты по укореняемости получены на розах сортов Баккара, Куин Элизабет, Дам де Кер, Бургунди, иве корзиночной, смородине черной, можжевельнике казаком, тамариксе ветвистом (табл. 4,5,6).

Поиски оптимальных концентраций гумата при данном способе обработки растительного материала показали, что высокие концентрации гумата ($1,0 \cdot 10^{-3} \%$, $2,5 \cdot 10^{-3} \%$, $3,0 \cdot 10^{-3} \%$) могут оказывать угнетающее действие на определенные породы (в данном опыте это были розы). Розы сортов Дам де Кер, Анжелика, Бургунди при использовании гумата с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3} \%$ отреагировали снижением укореняемости на 1-6 % к контрольным показателям. В том же опыте для сортов Куин Элизабет, Роз Гожар сохраняется стимулирующий эффект при указанной концентрации. В остальных случаях обработка базальной части зеленого черенка способствовала повышению процента укореняемости по всем породам и сортам в той или иной степени в зависимости от видовых и сортовых особенностей растений. Результаты опытов представлены в таблицах 4,5,6.

Таблица 4. Влияние гумата аммония на укореняемость черенков розы садовой

Сорт	Концентрация гумата аммония, %	Укореняемость черенков	
		%	% к контролю
Дам де Кер	Контроль	20,7	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	45,1	217,9
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	40,3	194,7
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	42,2	203,9
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	19,7	95,2
Роз Гожар	Контроль	32,0	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	24,0	75,0
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	46,0	143,8
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	32,0	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	34,0	106,3
Куин Элизабет	Контроль	46,1	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	66,0	143,5
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	80,3	173,9
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	72,5	156,5
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	66,2	143,5
Баккара	Контроль	62,7	100,0
	$3,0 \cdot 10^{-6}$	75,0	119,6
	$3,0 \cdot 10^{-5}$	71,8	114,5
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	64,7	103,2
	$3,0 \cdot 10^{-3}$	62,3	99,4
Анжелика	Контроль	60,6	100,0
	$3,0 \cdot 10^{-6}$	73,8	121,8
	$3,0 \cdot 10^{-5}$	70,5	116,3
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	62,6	103,3
	$3,0 \cdot 10^{-3}$	60,3	99,5
Бургунди	Контроль	65,1	100,0
	$3,0 \cdot 10^{-6}$	81,2	124,7
	$3,0 \cdot 10^{-5}$	70,6	108,5
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	73,2	112,5
	$3,0 \cdot 10^{-3}$	61,2	94,0

Таблица 5. Влияние гумата аммония на укореняемость черенков тамарикса

Дата посадки	Концентрация гумата аммония, %	Укореняемость черенков		Высота	
		%	% к К	$X \pm S_{x, t_{0.5}}$, см	% к контролю
27.06.1991 г.	Контроль	44,8	100,0	83,9 $\pm$ 3,6	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	64,0	142,9	82,4 $\pm$ 4,0	98,2
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	41,6	92,9	84,8 $\pm$ 3,9	101,1
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	33,6	75,0	88,0 $\pm$ 3,3	104,9
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	52,0	116,1	78,3 $\pm$ 2,6	93,3
03.07.1991 г.	Контроль	36,0	100,0	62,3 $\pm$ 6,8	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	36,0	100,0	62,6 $\pm$ 4,6	100,5
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	34,8	96,0	59,2 $\pm$ 5,5	95,0
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	41,1	114,4	59,8 $\pm$ 6,6	96,0
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	42,0	116,7	62,6 $\pm$ 5,5	100,5
11.07.1991 г.	Контроль	7,3	100,0	33,3 $\pm$ 5,2	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	13,4	183,6	36,6 $\pm$ 4,8	109,0
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	7,4	101,4	31,6 $\pm$ 5,1	94,9
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	14,8	202,7	37,6 $\pm$ 4,7	112,9
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	25,8	353,4	44,7 $\pm$ 5,9	134,2

Таблица 6. Укореняемость черенков различных древесно-кустарниковых пород в зависимости от концентрации гумата аммония

Порода	Концентрация гумата аммония, %	Укореняемость черенков	
		%	% к контролю
Ива корзиночная	Контроль	78	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	87	111,5
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	86	110,3
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	98	125,6
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	96	123,1
Смородина черная	Контроль	48	100,0
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	56	116,7
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	68	141,7
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	64	133,3
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	48	100,0
Виноград амурский	Контроль	54	100,0
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	68	125,9
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	60	111,1
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	64	118,5
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	58	107,4
Можжевельник казацкий	Контроль	72	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	80	111,1
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	84	116,7
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	84	116,7
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	80	111,1
Роза сорта Баккара	Контроль	56	100,0
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	71	126,8
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	83	148,2
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	65	116,1
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	56	100,0
Роза плетистая	Контроль	93	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	97	104,3
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	100	107,5
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	100	107,5
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	98	105,4
Тамарикс ветвистый	Контроль	62	100,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	65	104,8
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	81	130,6
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	72	116,1
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	67	108,1

На розах максимально эффективным является применение гумата на сортах Дам де Кер (оптимальные концентрации $2,5 \cdot 10^{-6}$ % – $2,5 \cdot 10^{-4}$ % обеспечивают укореняемость на уровне 117,9 – 194,7 % к контролю); и Куин Элизабет (оптимальные концентрации $2,5 \cdot 10^{-6}$ % – $2,5 \cdot 10^{-3}$ % обеспечивают укореняемость 143,5 – 173,9 % к контролю). Специфической особенностью сорта Куин Элизабет является высокая укореняемость (143,5 % к контролю) при концентрации гумата $2,5 \cdot 10^{-3}$ %. Реакция роз сортов Бургунди и Анжелика на гумат аммония была несколько ниже. Для сорта Бургунди оптимальные концентрации $3,0 \cdot 10^{-6}$ % – $3,0 \cdot 10^{-4}$ % соответствовали укореняемости 108,5 – 124,7 % к контролю; для Анжелики оптимальными являются концентрации $3,0 \cdot 10^{-6}$ % – $3,0 \cdot 10^{-5}$ %, которые обеспечивают укореняемость 114,5 – 119,6 % к контролю (табл. 4).

Применение гумата аммония на черенках тамарикса, высаженных в июне – июле, обеспечивало увеличение их укореняемости в той или иной степени. Максимальная эффективность гумата как стимулятора и адаптогена проявлялась при посадке во второй декаде июля. Показатели укореняемости черенков относительно контроля достигали 183,6 – 353,4 %. Абсолютные же показатели укореняемости черенков в поздние сроки посадки значительно ниже, чем в ранние. Неблагоприятные условия температурного режима и влажности во второй декаде июля снизили укореняемость черенков тамарикса и, как и ожидалось, в таких условиях эффективность гумата была максимальной (табл. 5).

Хорошую отзывчивость к гумату аммония в низких концентрациях проявили породы смородина черная, виноград амурский (табл. 6). Для смородины черной оптимальными являются концентрации $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ %, обеспечивающие укореняемость черенков на уровне 116,7 – 141,7 % к контролю.

Виноград амурский также хорошо реагирует на концентрации $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ % (укореняемость 111,1 – 125,9 % к контролю).

У таких пород, как ива корзиночная, тамариск ветвистый, можжевельник казацкий эффективность гумата возрастает с увеличением концентрации последнего (табл.6). Оптимальной является область концентраций $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ %. Применение гумата в указанных концентрациях на иве корзиночной обеспечивало укореняемость от 110,3% до 125,6 % к контролю; тамариксе ветвистом : от 104,8 % до 130,6 %; можжевельнике казацком: от 111,1 % до 116,7 % к контролю.

Приведенный экспериментальный материал подтверждает наличие стимулирующих и адаптогенных свойств гумата аммония по отношению к древесно-кустарниковым породам при использовании препарата для внекорневой обработки сеянцев и саженцев, а также замачивания черенков для повышения укореняемости вегетативного посадочного материала. Низкая цена, доступность и простота в применении на фоне хорошей отзывчивости древесно-кустарниковых пород к гумату обеспечивает перспективность и целесообразность применения буроугольных гуматсодержащих препаратов в лесном хозяйстве и зеленом строительстве.

РЕЗЮМЕ

Досліджено вплив буровугільного гумату амонію на сіянці та садженці деревино-чагарникових порід. Оцінено чутливість різних порід до некореневої обробки препаратом. Одержано стимулювання різогенезу та підвищення обкорінювання живців шляхом передпосадкової обробки останніх. Гумат амонію рекомендовано у якості стимулятору та адаптогену у лісовому господарстві та зеленому будівництві.

SUMMARY

Influence of ammonium humate from brown coal for nurselings and seedlings of wood-bushes breeds is investigated. Responsiveness of various species to out-of-root processing by preparation was estimated. Stimulation of rhizogenous and increase of taking root of graft are achieved. The ammonium humates are recommended as stimulator and adapter for forest farm and greening.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бородавка В.А. и др. Изучение влияния буроугольных гуминовых препаратов на древесно-кустарниковые породы. Сообщение 1. Изучение влияния гуматов и остаточных углей на семена, сеянцы и саженцы лесных культур / Вісник Донецьк. ун-ту. Серія А: природничі науки: Вид-во Донецьк. націонал. ун-та. – 2005. – № 1, Ч. 2. – С.455-461.
2. Жук Е.Г., Последствия микроудобрений, применяемых в питомниках, на последующий рост культур сосны обыкновенной // Лесоведение и лесоводство: научные труды УСХА. – К., 1979. – Вып. 233. – С.144-149.
3. Алексеев В.А. Регуляторы роста в интенсивном лесном хозяйстве // Лесоводство, лесные культуры и почвоведение. Межвуз. сб. научн. трудов. – Л.: ЛТА, 1987. – С.3-8.
4. Марчук І.У., Ященко Л.А. Вплив добрив на процеси синтезу вуглеводів та урожайність цукрового буряку // Науковий вісник національного аграрного університету. – 2002. – Т. 57. – С. 250-253.
5. Любинский Н.А. Физиологические основы вегетативного размножения растений. – Киев: Из-во АН УССР. – 1957. – 222 с.

Надійшла до редакції 03.08.2005 р.

УДК 574.4

ХАРАКТЕРИСТИКА БУКОВЫХ БИОГЕОЦЕНОЗОВ С ЛАВРОВИШНЕВИМ ПОДЛЕСКОМ ЧЕРНОМОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ КАВКАЗА

Ю.Г. Щербина

Криворожский государственный педагогический университет

Бук восточный (*Fagus orientalis* Lipsky)¹, по мнению многих авторов (Голгофская, 1965; Махатадзе, Попов, 1965; Долуханов, 1966), является эдификатором биоценозов Кавказа. Он распространен почти повсеместно и характеризуется дизъюнктивным ареалом. Установлено, что оптимальные условия для естественного распространения буковых биогеоценозов формируются, начиная с высоты 600 метров (Сахаров, 1939). В этой зоне чаще всего образуются чистые буковые насаждения, но встречаются места, где вместе с буком произрастают и другие древесные виды: граб кавказский (*Carpinus caucasica* Grossh.), дуб Гартвиса (*Quercus Hartwissiana* Stev.), дуб крупнопыльниковый (*Q. macranthera* F. et M.), дуб каменный (*Q. ilex* L.), инжир колхидский (*Ficus carica* L.), клен красивый (*Acer laetum* C. A. Mey.), явор (*Acer pseudoplatanus* L.) и др. (Сахаров, 1939; Голгофская, 1967а). Начиная с высоты 800–1000 м, в состав буковых биогеоценозов входит пихта кавказская (*Abies nordmanniana* Spach.) (Голгофская, 1967б; Голгофская, Горчарук, Егорова, 1967), а в некоторых местах и ель восточная (*Picea orientalis* (L.) Link), участие которых с высотой над уровнем моря возрастает (Веселов, 1973). Отмечены буковые и буково-пихтовые сообщества и в субальпийской зоне (Голгофская, 1967б).

Значительная густота крон (при сомкнутости полога 0,7–1,0) обеспечивает в буковых лесах затенение нижних ярусов, что часто препятствует развитию кустарниковой и травянистой растительности под их пологом. Этим в значительной степени объясняется бедность флористического состава буковых лесов (Веселов, 1973; Долуханов, 1980б). Тем не менее, на всей площади, занимаемой буковыми лесами на Черноморском побережье Кавказа, с учетом всех довольно разнообразных их типов, во флористическом составе буковых биогеоценозов можно насчитать около 250 видов (Колаковский, 1961). Интересно отметить, что эти отношения сохраняются и для буковых сообществ Европы, образованных буком европейским (*Fagus silvatica* L.). Так, для буковых экосистем Балканского полуострова Н. И. Кузнецов (Кузнецов, 1909) приводит список из 241 вида; несколько меньшего порядка цифры мы находим у М. Моора (Моор, 1938) для буковых экосистем Средней Европы и у В. Шафера (Шафер, 1932) для буковых сообществ Польши. Причем в буковых лесах, образованных этими двумя видами бука, наблюдается не только сходство по числу видов, произрастающих в них, но и по их составу (Гулисашвили, Махатадзе, Прилипко, 1975). Например, черноморские и балканские буковые сообщества имеют почти половину общих видов (Шафер, 1932; Долуханов, 1966; Грудзинская, 1953).

Следует также отметить, что значительная флористическая общность отмечается и при сравнении буковых и каштановых сообществ Кавказа, буковых и грабовых и в меньшей степени буковых и дубовых (Кузнецов, 1909; Грудзинская, 1953; Гулисашвили, Махатадзе, Прилипко, 1975). По мнению К. Ю. Голгофской (Голгофская, 1967а) эта общность проявляется почти во всех типично лесных формациях Черноморского побережья. Как полагает М. И. Сахаров (Сахаров, 1939), это обусловлено в значительной мере экологическим сходством условий обитания.

Несмотря на некоторые черты сходства, проявляющиеся между буковыми сообществами Кавказа и некоторыми бореальными лиственными сообществами, между ними имеются и существенные различия. Они основываются, прежде всего, на тех видах, которые составляют ядро реликтовой кавказской флоры и принимают основное участие в формировании своеобразных типов буковых биогеоценозов (Шафер, 1932; Соснин, 1939; Гроссгейм, 1948; Сочава, 1949). К ним в первую очередь относятся колхидские вечнозеленые кустарники подлеска: лавровишня лекарственная (*Laurocerasus officinalis* M. Roen.), рододендрон понтийский (*Rhododendron ponticum*), азалия (*Rhododendron flavum* G. Don), падуб колхидский (*Ilex colchica* Pojark.), самшит колхидский (*Buxus colchica* Pojark.).

Кроме того, из числа травянистых растений в буковых биогеоценозах Черноморского побережья большую роль играют третично-реликтовые виды – овсяница горная (*Festuca drymeja* Mert et Koch.), трахистемон восточный (*Trachystemon orientalis* (L.) G. Donfil.), осока Григолетти (*Carex grioletii* Roem ex Schkuhr), хохлатка кавказская (*Carydalis caucasica* D. C.), зимовник кавказский (*Helleborus caucasicus* A. Br.), дороникум восточный (*Doronicum orientale* Hoffm.) и др. (Буш, 1935).

¹ Латинские названия растений даны по определителям А. А. Гроссгейма (1949) и А. И. Галушко (1978, 1980)

Таблица

Таксационные характеристики *F. laurocerasosum* Черноморского побережья Кавказа

№ рай она	Место- нахождение	Пло- щадь, га	Состав древостоя ¹	Преоб- ладаю- щая порода	Древостой			
					средняя высота, м	средний диа- метр, см	число стволов, шт./га	запас стволов, м ³ /га
1	Нижний Со- лох–Аул	8,5	8Бк1Грб1Дб, ед. Крг, Яс	Бук	30,5	32,6	411,4	456,5
				Граб	18,1	18,2	52,4	9,7
				Дуб	31,9	32,3	50,6	55,6
2	Агура	3,2	6Бк3Грб1Дб, ед. Кшт	Бук	30,4	29,4	378,6	345,1
				Граб	193	19,5	189,3	48,9
				Дуб	32,2	32,6	62,1	70,1
3	Агура	1,1	6Бк2Грб2Дб, ед. Кшт	Бук	29,2	30,8	335,0	371,4
				Граб	17,5	16,4	114,4	21,2
				Дуб	31,8	32,3	109,0	119,8
4	Мацеста	5,1	6Бк3Грб1Дб, ед. Кшт, Лп	Бук	26,8	30,5	378,2	287,4
				Граб	15,0	14,9	187,1	23,1
				Дуб	31,6	31,9	64,7	57,9
5	Мацеста	2,1	6Бк2Грб2Дб, ед. Лп. Чрш	Бук	27,5	28,7	378,6	286,6
				Граб	17,2	16,7	119,2	14,1
				Дуб	31,8	31,6	133,2	141,8
6	Мацеста	1,0	8Бк1Грб1Дб, ед. Кшт, Брк	Бук	29,1	26,9	587,2	438,0
				Граб	19,3	19,5	81,1	20,8
				Дуб	32,0	31,4	74,3	84,6
7	Бытха	8,3	6Бк2Грб2Дб, ед. Чрш, Кшт,	Бук	26,9	28,7	371,1	288,9
				Граб	15,7	15,4	110,6	14,4
				Дуб	31,4	31,3	112,4	114,3
8	Бытха	9,3	6Бк3Грб1Дб, ед. Яс	Бук	32,3	29,7	391,0	376,0
				Граб	17,5	17,8	128,3	25,6
				Дуб	29,8	29,6	65,2	56,8
9	Верхнес- Русское–Лоо	1,1	8Бк1Грб1Дб, ед. Крг, Лп	Бук	27,6	26,8	566,6	400,9
				Граб	16,5	16,6	78,3	13,7
				Дуб	28,9	28,8	63,8	51,2
10	Барановка	9,4	8Бк1Грб1Дб, ед. Кшт	Бук	26,3	27,5	517,6	363,1
				Граб	18,6	19,1	64,7	16,0
				Дуб	29,3	29,2	64,8	53,8
11	Липники	8,1	8Бк1Грб1Дб, ед. Кшт, Ол	Бук	28,5	28,8	504,0	420,4
				Граб	17,4	17,3	77,7	13,1
				Дуб	24,6	26,1	65,7	37,7
12	Липники	4,1	6Бк3Грб1Дб, ед. Ол, Чрш	Бук	26,8	28,3	369,9	308,5
				Граб	17,6	17,7	185,5	31,3
				Дуб	28,0	28,7	61,1	35,1
13	Каштаны	7,4	6Бк2Грб2Дб, ед. Брк	Бук	25,0	27,8	381,9	259,5
				Граб	17,7	18,1	128,7	27,2
				Дуб	31,4	31,3	112,4	114,3
14	Мамайка	2,2	8Бк1Грб1Дб, ед. Кшт	Бук	25,2	28,4	460,2	327,6
				Граб	14,0	13,6	58,6	5,5
				Дуб	32,2	32,0	56,5	61,6
15	Мамайка	1,0	8Бк1Грб1Дб, ед. Кшт	Бук	25,4	28,9	446,7	331,7
				Граб	16,3	16,4	50,3	8,0
				Дуб	21,4	24,3	61,4	26,9
16	Прогресс	6,2	6Бк3Грб1Дб, ед. Кшт, Яс	Бук	26,5	27,8	456,8	330,4
				Граб	17,5	17,8	134,5	26,8
				Дуб	23,9	25,5	66,9	36,1
17	Кирова	5,0	6Бк3Грб1Дб, ед. Кшт, Ол	Бук	25,2	28,5	382,4	274,1
				Граб	17,0	17,1	118,6	20,6
				Дуб	25,0	26,5	136,3	82,8
18	Нижний Со- лох–Аул	8,1	7Бк3Грб, ед. Кшт	Бук	31,6	28,5	490,2	416,7
				Граб	20,5	21,1	210,1	68,6
19	Агура	9,5	6Бк4Грб, ед. Кшт, Ол	Бук	36,7	33,9	379,4	521,9
				Граб	15,7	15,6	187,0	25,2

№ рай она	Место- нахождение	Пло- щадь, га	Состав древостой ¹	Преоб- ладаю- щая порода	Древостой			
					средняя высота, м	средний диа- метр, см	число стволов, шт./га	запас стволов, м ³ /га
20	Мацеста	3,8	6Бк4Грб, ед. Кшт	Бук	29,0	25,6	636,8	352,5
				Грб	15,9	15,5	424,6	51,8
21	Мацеста	2,0	7Бк3Грб, ед. Яс, Кшт	Бук	33,0	30,5	434,0	452,9
				Грб	14,3	14,1	204,6	20,9
22	Большой Кич- май	3,9	6Бк4Грб, ед. Крг	Бук	26,5	27,8	391,5	283,2
				Грб	13,1	12,5	273,7	20,8
23	Хлебороб	9,9	6Бк4Грб, ед. Лп, Яс	Бук	26,6	28,0	389,1	285,3
				Грб	13,1	12,5	234,6	17,9
24	Бытха	1,5	7Бк3Грб, ед. Кшт, Дб	Бук	26,7	28,6	438,3	333,8
				Грб	17,8	18,3	187,8	40,8
25	Бытха	1,9	7Бк3Грб, ед. Крг	Бук	27,7	34,6	398,4	341,1
				Грб	15,2	15,1	170,7	21,3
26	Красноалек- сандровский	3,6	7Бк3Грб, ед. Крг	Бук	26,3	27,5	352,0	305,2
				Грб	15,3	15,2	123,1	13,0
27	Каштаны	3,0	6Бк4Грб, ед. Дб, Яс	Бук	26,6	28,2	400,8	281,1
				Грб	13,6	13,1	223,5	27,8
28	Мамайка	5,2	7Бк3Грб, ед. Кшт, Дб	Бук	25,4	28,9	467,3	347,6
				Грб	15,6	15,6	200,3	17,2
29	Мамайка	4,5	7Бк3Грб, ед. Кшт, Чрш	Бук	37,7	37,1	401,7	297,8
				Грб	15,5	15,2	172,2	22,6
30	Верхнее Буу	8,7	6Бк4Грб	Бук	25,2	28,5	365,4	261,9
				Грб	15,1	15,0	225,9	27,1
31	Нижний Со- лох-Аул	3,4	10Бк, ед. Кшт, Лп	Бук	25,9	23,2	948,0	472,5
32	Агура	9,5	10Бк, ед. Грб, Дб, Ол	Бук	26,1	23,3	928,0	475,5
33	Якорная Щель	7,2	10Бк, ед. Кшт, Грб	Бук	25,7	22,9	950,7	467,7
34	Мацеста	1,7	10Бк, ед. Крг, Дб, Грб	Бук	25,3	22,5	982,0	457,3
35	Мацеста	9,8	10Бк, ед. Крг Яс	Бук	26,2	23,4	926,0	479,3
36	Хлебороб	2,5	10Бк, ед. Крг Грб, Яс	Бук	25,6	23,3	962,9	464,6
37	Каштаны	8,5	10Бк, ед. Дб, Кшт	Бук	25,4	23,1	975,8	460,4
38	Кирова	4,8	10Бк, ед. Дб, Яс, Кшт	Бук	25,6	23,3	969,1	464,0
39	Красноалек- сандровский	4,4	10Бк, ед. Чрш, Кшт, Грб	Бук	25,5	23,5	969,3	462,5
40	Бытха	2,3	10Бк, ед. Ол, Грб, Дб	Бук	24,8	23,3	968,3	443,7
41	Бытха	2,4	10Бк, ед. Грб, Дб	Бук	25,4	23,6	946,0	457,8
42	Верхне- Русское-Лоо	1,6	10Бк	Бук	25,0	23,6	965,7	449,3
43	Вардане- Верино	2,7	10Бк, ед. Крг, Грб	Бук	24,5	23,1	982,2	436,3
44	Мамайка	1,3	10Бк, ед. Брк, Кшт	Бук	24,1	23,2	900,5	422,5
45	Мамайка	8,0	10Бк	Бук	23,6	22,7	932,0	410,5
46	Липники	5,0	10Бк, ед. Кшт, Яс, Грб	Бук	23,8	23,0	909,0	416,0
47	Верхнее Буу	4,2	10Бк, ед. Дб, Лп, Чрш	Бук	24,1	22,6	946,0	426,3

¹ Кшт – каштан; Брк – берека; Ол – ольха; Крг – карагач; Яс – ясень; Лп – липа; Чрш – черешня; Дб – дуб; Грб – граб

Одним из характерных представителей вечнозеленого подлеска является *L. officinalis*, образуя особый тип букового биогеоценоза – букняк лавровишневый (*Fagetum laurocerasosum*) (табл.). Этот тип име-

ет спорадическое распространение. В нем иногда выделяют букняк падубово-лавровишневый (*F. illixos-laurocerasosum*). Формируется в ложбинах, а также на крутых склонах влажных ущелий всех экспозиций. Почвы бурые лесные очень мелкие (со слоем мелкозема до 15 см), мелкие (15-30 см), средней мощности (30-80 см), местами мощные (более 80 см), влажные. Первый ярус как правило полидоминантный. Бонитет I-II. Сомкнутость полога 0,6-1,0. В подлеске густой и средней густоты доминирует *L. officinalis* с примесью *R. flavum*, *I. colchica*, бузины черной (*Sambucus nigra* L.) и клеячки колхидской (*Staphylea colchica* Stev.). Обильны вечнозеленые лианы – плющи колхидский (*Hedera colchica* C. Koch.) и обыкновенный (*Hedera helix* L.). Травяной покров редкий (проективное покрытие 10-30%), доминируют: ясменник душистый (*Asperula odorata* L.), купена многоцветковая (*Poligonatum multiflorum* (L.) All.), кочедыжник женский (*Athyrium filix-femina* (L.) Roth), *F. drymeja*. Редко, рассеянно (проективное покрытие 0,1-9,9%) произрастают: бальзамин-недотрога обыкновенный (*Impatiens noli-tangere* L.), двулепестник средний (*Circaea intermedia* Ehrh.), зубянка пятилистная (*Dentaria quinquefolia* M. B.), молочай миндалевидный (*Euphorbia amygdaloides* L.), окопник крупноцветковый (*Symphytum grandiflorum* D. C.), фиалка лесная (*Viola silvestris* Lam.). Единично (проективное покрытие менее 0,1%) встречаются: астра голая (*Aster laevis* L.), безвременник теневой (*Coichicum umbrosum* Stev.), волжанка обыкновенная (*Arunco vulgaris* Raf.) вороний глаз (*Paris incomplete* M. B.), герань Роберта (*Geranium Robertianum* L.), диоскорея кавказская (*Dioscorea caucasica* L.), дюшенея индийская (*Duchesnea indica* (Andr.) Focke), зеленчук желтый (*Galeobdolon luteum* Huds.), кипрейник горный (*Epilobium montanum* L.), кирказон понтийский (*Aristolochia pontica* Lam.), копытень грузинский (*Asarum ibericum* Stev. K.), крапива двудомная (*Urtica dioica* L.), купена многоцветковая (*Poligonatum multiflorum* (L.) All.), мать-и-мачеха (*Tussilago farfara* L.), пион ковахский (*Paeonia kavachensis* Asnav.), подбел белый (*Petasites albus* (L.) Gaertn.), подлесник европейский (*Sanicula europaea* L.), подмаренник настоящий (*Galium verum* Scop.), цикламен косский (*Cyclamen coum* Mill.), череда поникающая (*Bidens cernua* L.).

L. officinalis широко распространена по всему Кавказу. Местами заходит в смежные районы северо-западного Кавказа и Восточного Закавказья, где отдельными островками проникает до верховий Алазани (ущелья рек Ильто, Бацара, Дидхеви). Встречается также в горах Талыша (Гулисашвили, 1965). За пределами Кавказского перешейка наш вид лавровишни растет на северных склонах Понтийского хребта в северной Анаолии, в горах Гиляна северного Ирана и обособленным участком ареала на северо-западе Балканского полуострова (Кузнецов, 1909; Малеев, 1938; Лавренко, 1958; Колаковский, 1961; Махатадзе, Попов, 1975). Бросается в глаза, что распространение *L. officinalis* зависит, прежде всего, от степени влажности климата. Уже в самой Колхиде в более или менее замкнутых долинах гор, с относительно более континентальным климатом, при снижении среднего годового количества атмосферных осадков ниже 1200 – 1300 мм *L. officinalis* либо вовсе исчезает (например, в верховьях Ингури), либо сохраняется в узких локальных условиях.

В лесных массивах Черноморского побережья с достаточно влажным климатом *L. officinalis* растет в исключительно широком диапазоне высот, местами уже от берега моря до 2100–2200 м над ним, а в отдельных районах и до 2300 м (Гроссгейм, 1948; Гулисашвили, Махатадзе, Прилипко, 1975). По мнению Е. А. Буша (Буш, 1935), в некоторых случаях бывает трудно определить, какой гипсометрической ступени соответствует оптимум ее развития, хотя характер роста *L. officinalis* с высотой над уровнем моря сильно меняется. Это, прежде всего, зависит от степени влажности и уравновешенности климата. Так как в различных горах высотные изменения влажности климата неодинаковы, то по-разному меняется с высотой над уровнем моря и обилие подлеска *L. officinalis*. В предгорной зоне она встречается все же лишь в исключительно влажном климате, как правило, при годовом количестве атмосферных осадков не менее 1500 мм (Гроссгейм, 1948).

Кроме того, развитие *L. officinalis* сильно зависит и от почвенных условий, от литологического состава коры выветривания горных пород, от того, как складывается сейчас, и как складывались в прошлом биогеоценотические отношения, какие преобладают лесные формации, как протекают их смены (Гроссгейм, 1948; Долуханов, 1980а).

Чем больше выпадает атмосферных осадков, чем выше относительная влажность воздуха и облачность, тем, как правило, обильнее и мощнее развивается *L. officinalis*. На больших гипсометрических уровнях она становится особенно требовательной к количеству зимних осадков. Там они необходимы не только для поддержания высокой влажности, но, по мнению А. А. Колаковского (Колаковский, 1961), и для предохранения побегов от зимних морозов и весенних заморозков, которые она выносит лишь под защитой мощного снежного покрова.

На низких гипсометрических уровнях большее значение имеют атмосферные осадки в теплое время года и высокая относительная влажность воздуха в полуденные часы летних месяцев (Воронов, 1973). Если снежный покров не гарантирует полное укрытие подлеска *L. officinalis* в холодное время года, то

одним из условий нормального ее развития становятся достаточно теплая зима и отсутствие заморозков весной (Веселов, 1973).

Там, где климат достаточно мягок и влажен, *L. officinalis* не нуждается зимой в снежном укрытии. В предгорьях и нижнем горном поясе климатически наиболее сырых и теплых районов, где снег не сильно прижимает ее молодые стволы к земле, и где заморозки не губят ее, не защищенных снегом побегов. Стволы *L. officinalis* часто выпрямляются, и тогда она вырастает почти прямоствольным деревцом до 12, порою и до 16 м. Диаметр ствола таких экземпляров достигает 60–70 см, а по данным В. Шафера (Шафер, 1932), даже и до одного метра. По его наблюдениям, подобные экземпляры встречаются нередко в западной (приморской) части Аджарии и кое-где в Гурии до 500 м над уровнем моря. Выше они уже очень редки. На этих склонах средняя температура наиболее холодного месяца (по многолетним средним) не ниже +4°C, минимальные температуры не опускаются ниже –12°C; годовые суммы атмосферных осадков превышают 2200 мм.

Существует мнение, что еще в недалеком прошлом древовидная лавровишня была местами довольно характерным компонентом второго яруса лесной растительности самых нижних ступеней лесного пояса Колхидских гор – особенно на высотах около 200–500 м над уровнем моря (Буш, 1935; Гроссгейм, 1948; Синская, 1976).

Синузии *L. officinalis* могут развиваться как в темнохвойных, так и в широколиственных лесах. В частности, они характерны под пологом буковых, буково-пихтовых, еловых, а также буково-грабово-каштановых и других древостоев (Голгофская, 19676; Веселов, 1973); в особенности характерна в биогеоценозах с большим участием липы бегониелистной (*Tilia begoniifolia* Stev.). На склонах приморских гор ее нередко можно встретить под пологом древостоев, которые подвергались в прошлом сильным рубкам, ветровалам, снеговалам и пожарам (Долуханов, 19806). Сочетание ее с ольхой (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) может произвести впечатление, что *L. officinalis* хорошо развивается и на сырых почвах. В действительности же сама *A. glutinosa* в очень влажном климате хорошо растет в различных условиях грунтового увлажнения (Кузнецов, 1909) как вторичная порода после разрушения древостоя буковых, грабовых, каштановых и других лесов.

Развитие густого подлеска *L. officinalis*, в свою очередь, вызывает нарушение в лесообразовании (Шафер, 1932; Буш, 1935). В одних случаях это влечет за собою частичное, в других – почти полное вытеснение древесной растительности (Голгофская, 19676). Заросли *L. officinalis* тогда еще сильнее разрастаются, но под открытым небом они долго удерживаются лишь в зоне влажных субтропиков. В противном случае, в годы с жарким сухим летом, или с малоснежной холодной зимой, *L. officinalis*, лишившаяся древесного полога, сама начинает страдать. Заросли ее реденют. Уже частичный отпад *L. officinalis* способствует регенерации древесной растительности. Поэтому за пределами Черноморского побережья Кавказа значительного вытеснения древесного яруса не наблюдается.

Изреживание леса, связанное с ухудшением лесовозобновления, сопровождается часто изменениями в составе древесного яруса (Голгофская, 19676; Голгофская, Горчарук, Егорова, 1967). В одних случаях замечается смена *A. nordmanniana* на *F. orientalis*, в других – елью (*Picea orientalis* (L.) Link.) (Голгофская, 19676). Иногда и *P. orientalis* сменяется *F. orientalis*. Последний, в свою очередь, нередко замещается рединой широколиственных лесов смешанного состава. Виды древесных растений с быстрым развитием в стадии подроста имеют в этих случаях преимущество перед теми, подрост которых, как, например, у *A. nordmanniana* или у *F. orientalis*, растет медленнее (Гроссгейм, 1948). С другой стороны, на гниющих стволах свалившихся деревьев, лучше всех остальных видов возобновляется *P. orientalis*. Это дает ей определенное преимущество перед остальными видами древесных растений Кавказа возобновляться в лесах с подлеском *L. officinalis*. Древостой периодически страдает от ветровала, прохождения снежных лавин, камнепадов и т. п. Подрост *T. begoniifolia*, а так же отчасти *C. caucasica*, каштана посевного (*Castanea sativa* Mill.), *Q. ilex* и *A. glutinosa*, по-видимому, лучше других преодолевает тяжелые условия, складывающиеся для него в зарослях *L. officinalis* (Гроссгейм, 1948). Поэтому эти виды в возникающих редины с густым подлеском *L. officinalis* преобладают чаще остальных (Долуханов, 1980a).

РЕЗЮМЕ

Приводиться характеристика складу букових біогеоценозів з лавровишневим підліском. Відмічається взаємозв'язок компонентів з біотическими і абіотическими складовими.

SUMMARY

The description of the structure of beechen biogeocoenoses with cherry-laurel undergrowth is brought. The interrelationship of components with biotic and abiotic composing is marked.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Буш Е.А. Ботанико-географический очерк Кавказа. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935. – 192 с.
2. Веселов Н.В. Смешанные леса из пихты и бука на Северном Кавказе и их биологическая продуктивность. – Краснодар: Краснодарское кн. изд-во, 1973. – 211 с.
3. Воронов А.Г. Геоботаника. – М.: Высшая школа, 1973. – 384 с.
4. Галушко А.И. Флора Северного Кавказа. Определитель. Ростов-н/Д.: Изд-во РГУ, 1978. – Т. 1. – 320 с.
5. Галушко А.И. Флора Северного Кавказа. Определитель. Ростов-н/Д.: Изд-во РГУ, 1980. – Т. 2. – 352 с.
6. Голгофская К.Ю. Типы леса Кавказского заповедника и их классификация // Лесная растительность и дендрофлора Кавказа. – Махачкала, 1965. – С. 43-45.
7. Голгофская К.Ю. Типы буковых и пихтовых лесов бассейна р. Белой и их классификация. // Труды Кавказского заповедника. – М., 1967а. – Вып. 9. – С. 157-284.
8. Голгофская К.Ю. Растительность полосы верхнего предела леса Кавказского заповедника // Ботанический журнал. – 1967б. – Т. 52. – № 2. – С. 202-213.
9. Голгофская К.Ю., Горчарук Л. Г., Егорова С. В. К изучению взаимоотношений некоторых компонентов горно-лесных биогеоценозов Кавказского заповедника // Труды Кавказского заповедника. – М.: Лесная промышленность, 1967. – Вып. 9. – С. 59-118.
10. Гроссгейм А.А. Растительный покров Кавказа. – М.: Советская наука, 1948. – 267 с.
11. Грузинская И.А. Широколиственные леса предгорий Северо-Западного Кавказа. // Широколиственные леса Северо-Западного Кавказа. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 5-186.
12. Гулисашвили В.З. Рациональное использование и воспроизводство горных лесов СССР // Труды Тбил. ин-та леса, 1965. – Т. 14. – 195 с.
13. Гулисашвили В.З., Махатадзе Л. Б., Прилипко Л. И. Растительность Кавказа. – М.: Наука, 1975. – 234 с.
14. Долуханов А.Г. Растительный покров // Кавказ. – М.: Наука, 1966. – С. 223-255.
15. Долуханов А.Г. Колхидский подлесок. Современные позиции в лесах Кавказа, ботанико-географические связи и вопросы происхождения. – Тбилиси: Мецниереба, 1980а. – 261 с.
16. Долуханов А.Г. О некоторых закономерностях формирования и смен основных формаций лесной растительности Кавказа // Труды Тбилисского ботанического института. – 1980б. – Вып. 19. – С. 71-131.
17. Колаковский А.А. Растительный мир Колхиды. – М.: Изд-во МГУ, 1961. – 459 с.
18. Кузнецов Н.И. Принципы деления Кавказа на ботанико-географические области // Зап. Академии наук. VIII. Серия по физико-математическому отделению, 1909. – Т. 24. – № 1. – С. 22-85.
19. Лавренко Е.М. О положении лесной растительности Кавказа в системе ботанико-географического районирования Палеарктики // Ботанический журнал, 1958. – Т. 43. – № 9. – С. 1237-1253.
20. Малеев В.П. Третичные реликты во флоре Западного Закавказья // Проблемы реликтов во флоре СССР. – Л.: Изд-во Ботан. ин-та АН СССР, 1938. – С. 29-33.
21. Махатадзе Л.Б., Попов И.Д. Типы леса Закавказья. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 132 с.
22. Моор М. Буковые экосистемы Средней Европы. – М.: Просвещение, 1938. – 82 с.
23. Сахаров М.И. Типы леса в верховьях р. Мзымты // Труды Кавказского заповедника. – М., 1939. – Вып. 2. – С.83-125.
24. Синская Е.Н. Основные черты эволюции растительности Кавказа в связи с историей видов, // Ботанический журнал, 1976. – Т. 18. – № 5. – С. 370-407.
25. Соснин Л.И. Типы леса Кавказского государственного заповедника // Труды Кавказского заповедника. – М., 1939. – Вып. 2. – С. 6-82.
26. Сочава В.Б. О происхождении буковых лесов Кавказа // Изв. АН СССР, сер. биол., 1949. – С. 224-236.
27. Шафер В. Буковые сообщества. – М.: Наука, 1932. – 172 с.

Надійшла до редакції 10.10.2005 р.

УДК 504.54. 062

**ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ РЕКРЕАЦИОННЫХ НАГРУЗОК НА ПАРАМЕТРЫ
ЛАВРОВИШНЕВОГО ПОДЛЕСКА В СУБТРОПИЧЕСКИХ БУКОВЫХ БИОГЕОЦЕНОЗАХ**

В.Г. Щербина*, Ю.Г. Щербина**

* Сочинский научно-исследовательский центр РАН

** Криворожский государственный педагогический университет

Введение

На территории России Черноморское побережье Кавказа характеризуется наибольшим богатством природных условий и разнообразием типов буковых лесов, на что указывали многие исследователи (Кузнецов, 1909; Буш, 1935; Малеев, 1938; Гроссгейм, 1948; Колаковский, 1958; Долуханов, 1980). Здесь сложилась крупнейшая на юге России территориальная рекреационная система с ее уникальными лесными насаждениями. Однако степень рекреационной трансформации лесов данного региона мало исследована, а их рациональное использование достаточно не обосновано (Изменение лесной среды ..., 1990), несмотря на имеющиеся нормативные документы (Рекомендации ..., 1992). Наиболее уязвимыми являются малочисленные реликты и узкоареальные эндемики, находящиеся, как правило, в климаксовых и длительно производных сообществах (Придня, Щербина, 1995; Индикаторный спектр ..., 1996). Их ранимость объясняется тем, что организация биоты не соответствует в полной мере современной экотопической обстановке (Синская, 1976; Злотин, Саравайский, Ясный, 1989; Щербина, Придня, Белюченко, 1997).

В создавшейся ситуации особенно важным является получение объективной и своевременной информации о негативных процессах, происходящих в трансформированной природной среде, количественной и качественной их оценки для прогноза возможных дальнейших тенденций и организации системы экологического мониторинга (Щербина, 1994).

Развитие лавровишни (*Laurocerasus officinalis* M. Roem.)¹, одного из характерных третичных представителей вечнозеленого колхидского подлеска для буковых биогеоценозов Кавказа, сильно зависит от почвенных условий и преобладающих видов в древостое (Долуханов, 1980; Экологическая амплитуда ..., 1996; Щербина, 1999). Отмечается, что в предгорном и нижнегорном экологических уровнях при фоновых условиях обитания густые заросли лавровишни с хорошим ростом произрастания наблюдаются только на участках буковой формации с незначительным притенением. При сомкнутости крон более 0,6 лавровишня почти прекращает плодоношение с заметным снижением высоты особей, а при сомкнутости более 0,7 – снижением и популяционной плотности (Щербина, 1999).

Материал и методы исследований

Для анализа зависимости популяционной плотности лавровишневого подлеска от степени рекреационной нагрузки, состава и сомкнутости древесного полога в буковых биогеоценозах закладывалось по четыре временные пробные площади, в каждую из которых входило по четыре учетных площадки. Учетные площадки размером 3×3 м (9 м²) размещались на линиях, проходящих через середину пробной площади, вдоль склона. Расстояние между площадками – 10 м. Усредненная численность особей по четырем пробным площадям в последующем переводилась на площадь в один гектар. В фоновых условиях было заложено и обследовано 672 учетных площадки с общей площадью 6048 м², а в рекреационно нарушенных – соответственно, 3360 и 30240 м².

Исследования годичного прироста корневой биомассы лавровишневого подлеска были начаты в феврале 1996 г. в букняке лавровишневом (*Fagetum laurocerasosum*), с различным составом древостоя (6Бк2Дб2Грб, 7Бк2Дб1Грб, 8Бк1Дб1Грб, 10Бк) и сомкнутостью основного полога (0,6, 0,8, 1,0). По контуру проекции кроны модельных особей подлеска, в 4-кратной повторности, разбивалось по 5 секторов, в пределах одного из которых до глубины 45 см выбиралась вся почва с корнями. Затем из этой почвы с помощью сит отбирались все корни и почву вновь засыпали в шурф, соблюдая последовательность генетических горизонтов. С поверхности сектор обозначался системой колышков. Через 8 лет раскапывался другой, перпендикулярный первому сектор под проекцией кроны. Из разности по весовым данным за 8 лет определялся средний прирост корневой биомассы за 1 год. При пересчете на 5 секторов были получены весовые данные по корневой системе средних модельных особей подлеска. Всего по корневой системе, в фоновых и рекреационно нарушенных местообитаниях, было проанализировано по 180 средних модельных особей лавровишни.

¹ По определителю А. А. Гроссгейма (1949)

Результаты и обсуждение

Полученные результаты показывают, что с увеличением сомкнутости древесного полога происходит снижение и популяционной плотности лавровишни. Так, при I-й стадии рекреационной дигрессии и сомкнутости 0,8 численность особей лавровишни составляет в среднем 54,7% от плотности при сомкнутости 0,6, а при сомкнутости 1,0 – 20,8%.

В биогеоценозах с различным числом видов в древостое, т.е. в букняках дубово-грабовых и букняках с моnodоминантным древостоем, реакция на затенение пологом проявляется с различной интенсивностью. В букняках моnodоминантных лавровишня испытывает угнетение от затенения сильнее и уже при сомкнутости крон, равной 0,8 наблюдается снижение мощности подлеска до 21,6%, а при сомкнутости крон равной 1,0 ее численность составляет всего 11,4%. Особи лавровишни получают достаточное развитие только на редирах (Щербина, 1999) в результате ветровала или камнепада.

Анализируя популяционную плотность, в биогеоценозах с различным участием содоминирующих видов, следует отметить, что увеличение доли бука в древостое сопровождается снижением плотности лавровишни. Так, приняв численность лавровишневого подлеска при сомкнутости полога 0,6 и составе древостоя 6Бк2Дб2Грб за 100,0% (35,7 тыс. шт./га), получим: в биогеоценозах с составом древостоя 7Бк2Дб1Грб – 78,1% (27,9 тыс. шт./га), в 8Бк1Дб1Грб – 67,1% (24,0 тыс. шт./га), в 10Бк – 40,1% (14,3 тыс. шт./га).

Таким образом, при I-й стадии рекреационной дигрессии в буковых биогеоценозах с лавровишневом подлеском популяционная плотность лавровишни находится в обратной зависимости с величиной сомкнутости древесного полога и участием бука в древостое. Следовательно, лучшие условия (при I-й стадии) для обитания лавровишни формируются в биогеоценозах с меньшей сомкнутостью и большим видовым разнообразием и участием содоминирующих видов в древостое.

Коэффициент вариации в пределах одного типа лесорастительных условий (одинаковый биогеоценоз при однотипной сомкнутости, стадии рекреационной дигрессии и составе древостоя) изменяется в пределах 3,0–5,8%. Между биогеоценозами с различным составом древостоя коэффициент вариации составляет в среднем 66,4%, увеличиваясь с возрастанием стадий рекреационной дигрессии и возрастанием участия бука в древостое. С учетом различной сомкнутости полога коэффициент вариации между биогеоценозами с различным составом древостоя составляет при I–II-й стадиях 3,2–7,1%, при III-й – 34,2–74,2%, при IV-й – 32,4–83,9%, при V-й – 34,0–86,3%. Большие показатели коэффициента отмечаются при больших показателях сомкнутости полога.

С увеличением в буковых биогеоценозах рекреационной нагрузки (II–V стадии рекреационной дигрессии) прослеживается сокращение плотности лавровишневого подлеска. Дигрессионные моменты усиливаются с увеличением доли бука в древостое, что заметно проявляется уже при II-й стадии дигрессии. Биогеоценозы с различным составом древостоя по мере увеличения дигрессии формируют ряд: 6Бк2Дб2Грб, 7Бк2Дб1Грб, 8Бк1Дб1Грб, 10Бк.

Анализируя динамику снижения плотности при различных показателях сомкнутости полога, следует отметить, что эта зависимость особенно характерна при большей сомкнутости крон. Отмечается также, при всех показателях сомкнутости, резкий спад численности (на 42,5–49,4%) после III-й стадии, а при сомкнутости 0,8 и 1,0 уже при II-й стадии (25,3–31,8%).

Следовательно, для популяционной плотности лавровишни более благоприятными являются биогеоценозы с меньшим участием бука в древостое, меньшей сомкнутостью полога и рекреационной нагрузкой по III-ю стадию. После чего дигрессионные процессы усиливаются, снижая в итоге плотность лавровишни на 72,5–80,5%.

Полученные результаты по корневой биомассе лавровишни и ее среднегодовому приросту дают возможность проведения оценки их ответной реакции на величину сомкнутости полога, составной организации древостоя и степени рекреационного воздействия.

Среднегодовой прирост корневой биомассы лавровишни в субтропических буковых биогеоценозах составляет в среднем 0,164 кг/особь. Варьируя в диапазоне по средним показателям от 0,003 до 0,376 кг/особь, корневой прирост зависит от нескольких факторов. Один из них – сомкнутость полога. Так, при сомкнутости крон 0,6 среднегодовой показатель прироста лавровишни составляет 0,211 кг/особь. С увеличением сомкнутости до 0,8 и 1,0 прирост, соответственно, составит 0,170 и 0,111 кг/особь, или, в процентном выражении, соответственно 42,9, 34,6 и 22,6%. Отсюда можно сделать вывод, что лучшие условия для корневого прироста лавровишни формируются при сомкнутости полога 0,6 и, что величина прироста имеет обратную зависимость с сомкнутостью полога.

В буковых биогеоценозах с различным составом древостоя, но однотипной сомкнутостью, также отмечаются определенные отличия. Так в биогеоценозах с составом древостоя 6Бк2Дб2Грб, 7Бк2Дб1Грб, 8Бк1Дб1Грб и 10Бк корневой прирост, соответственно составляет: при сомкнутости полога 0,6 – 0,244, 0,222, 0,208 и 0,168 кг/особь; при сомкнутости 0,8 – 0,194, 0,180, 0,169 и 0,138 кг/особь; при сомкнутости

1,0 – 0,121, 0,116, 0,110 и 0,099 кг/особь. Следовательно, в биогеоценозах с возрастанием доли участия бука в древостое происходит снижение показателя корневого прироста лавровишни.

Увеличение рекреационного воздействия на биогеоценозы также отражается на корневом годичном приросте лавровишни, который, по мере возрастания воздействия заметно снижается. Так, в среднем, при I, II, III, IV и V-й стадиях он, соответственно составляет: 0,283, 0,243, 0,192, 0,063 и 0,040 кг/особь. Приняв показатели при I-й стадии за 100,0%, получим в процентном выражении, соответственно 85,7, 67,8, 22,2 и 14,1%. При этом, меньшее снижение отмечается при меньшей сомкнутости полога (на 4,5–12,9%) и меньшем участии бука в древостое (5,3–25,0%). Следует отметить, что при однотипной сомкнутости с возрастанием рекреационной нагрузки отличия между биогеоценозами по показателю снижения прироста корневой системой лавровишни возрастают (с 4,8–6,6% по 22,1–52,7%). Наибольшие расхождения наблюдаются после III-й стадии дигрессии и при сомкнутости 1,0. С увеличением показателя сомкнутости увеличивается и показатель отличия между биогеоценозами по биомассе корней лавровишни. Следовательно, корневой прирост лавровишневого подлеска проявляет большую зависимость от состава древостоя при сомкнутости полога 1,0, особенно после III-й стадии рекреационной дигрессии.

Таким образом, из полученных результатов следует, что с увеличением рекреационной нагрузки и сомкнутости полога уменьшается среднегодовой корневой прирост лавровишни. При I-й стадии и сомкнутости 0,6 больший прирост отмечается в более сложных сообществах с составом древостоя 6Бк2Дб2Грб и наименьший – в 10Бк, т.е. при сомкнутости 0,6 показатель годичного прироста уменьшается с увеличением доли бука в древостое. С увеличением стадий рекреационной дигрессии эта зависимость усиливается.

При I-й стадии с увеличением сомкнутости от 0,6 до 0,8 происходит снижение корневого прироста лавровишни. Сильнее он выражен в буковых биогеоценозах с большим участием содоминирующих видов в древостое и, меньше – в 8Бк1Дб1Грб и 10Бк. Видимо, в связи с увеличением корневой конкуренции со стороны содоминирующих видов. По мере увеличения рекреационной нагрузки различия между биогеоценозами снижаются. Так, если при I-й стадии отличия не достоверны при составе 8Бк1Дб1Грб и 10Бк, при II-й стадии – при составе 7Бк2Дб1Грб, 8Бк1Дб1Грб и 10Бк, то при III–V-й стадиях – на всем диапазоне участия бука.

При I–II-й стадиях дигрессии и сомкнутости полога 1,0, наблюдается аналогичная зависимость, как и при сомкнутости 0,8, в большем снижении корневого прироста в более сложно организованных сообществах, т.е. в буковых биогеоценозах с меньшим участием бука в древостое, или, соответственно, большим участием содоминирующих видов. При III-й стадии процесс деградации выравнивается и отличия между биогеоценозами по степени снижения прироста статистически не достоверны. При IV–V-й стадиях меньшее снижение прироста отмечается в более организованных сообществах, т.е. в букняках дубово-грабовых с большим участием содоминирующих видов в древостое.

Анализируя показатели корневой биомассы лавровишни в буковых биогеоценозах при различной сомкнутости полога, рекреационной нагрузки и с учетом популяционной плотности, можно заключить следующее. В буковых биогеоценозах средние показатели корневой продуктивности лавровишневого подлеска составляют 2,49 т/га, варьируя в диапазоне значений от 0,1 до 13432,6 кг на гектар площади. Большие значения отмечаются при меньших показателях рекреационной нагрузки (табл.). В среднем, при I, II, III, IV и V-й стадиях они составляют, соответственно 4,95, 3,84, 2,86, 0,57 и 0,24 т/га. Приняв показатели при I-й стадии за 100,0%, соответственно получим: при II-й стадии 77,5%, при III-й стадии 57,8%, при IV-й стадии 11,5%, при V-й стадии 4,8%. Следовательно, с возрастанием стадий рекреационной дигрессии буковых биогеоценозов происходит снижение корневой продуктивности лавровишневого подлеска. При этом наиболее значительный спад прослеживается при переходе с III-й стадии на IV-ю (на 46,3%).

Таблица

Среднегодовая корневая продуктивность лавровишневого подлеска (т/га в год) в зависимости от состава древостоя, его сомкнутости и степени рекреационного воздействия

Сомкнутость полога, условные единицы	Стадии рекреационной дигрессии, условные единицы				
	I	II	III	IV	V
Букняк дубово-грабовый; 6Бк2Дб2Грб					
0,6	13,43	11,56	9,47	2,00	0,88
0,8	8,00	6,03	4,61	0,98	0,36
1,0	2,51	1,69	1,19	0,25	0,0741
Букняк дубово-грабовый; 7Бк2Дб1Грб					
0,6	10,13	8,35	6,21	1,22	0,60
0,8	5,46	4,03	2,87	0,56	0,21
1,0	1,29	0,78	0,51	0,0828	0,0252

Букняк дубово-грабовий; 8Бк1Дб1Грб					
0,6	8,06	6,63	4,91	0,90	0,42
0,8	4,43	2,95	1,73	0,33	0,13
1,0	0,89	0,55	0,34	0,0371	0,0059
Букняк; 10Бк					
0,6	4,08	3,08	2,28	0,45	0,16
0,8	0,78	0,33	0,17	0,0250	0,0027
1,0	0,37	0,11	0,0428	0,0017	0,0001

Отличия в распределении корневой продуктивности наблюдаются также и между отдельными биогеоценозами с различным составом древостоя. Так, в среднем на всем диапазоне рекреационных нагрузок в биогеоценозах с составом 6Бк2Дб2Грб, 7Бк2Дб1Грб, 8Бк1Дб1Грб и 10Бк биомасса корней составляет, соответственно 4,20, 2,82, 2,15 и 0,79 т/га, или, в процентном отношении 42,2, 28,3, 21,6 и 7,9%. Следовательно, с увеличением в буковых биогеоценозах доли участия содоминирующих видов в древостое (снижение доли бука) происходит увеличение насыщенности корнями лавровишневого подлеска верхних почвенных горизонтов.

Проведя анализ в пределах отдельных биогеоценозов, с различной сомкнутостью полога, были получены следующие результаты. В биогеоценозах с составом 6Бк2Дб2Грб, 7Бк2Дб1Грб, 8Бк1Дб1Грб и 10Бк средняя корневая продуктивность подлеска в процентном выражении при сомкнутости 0,6, соответственно составляет: 35,5, 37,6, 38,8 и 50,7%; при сомкнутости 0,8 – 19,0, 18,6, 17,8 и 6,6%; при сомкнутости 1,0 – 5,4, 3,8, 3,4 и 2,7%. Отсюда можно сделать несколько выводов:

- 1) с увеличением сомкнутости полога наблюдается снижение корневой биомассы подлеска. Лучшие условия для лавровишневого подлеска формируются при сомкнутости 0,6;
- 2) при сомкнутости полога 1,0 наблюдается снижение корневой насыщенности подлеска верхних горизонтов почвы с увеличением доли бука в древостое (снижением участия содоминирующих видов);
- 3) при сомкнутости полога 0,8 корневая биомасса подлеска снижается с увеличением доли бука в древостое. Лучшие условия, как и при сомкнутости 0,6, отмечаются в биогеоценозах с большим видовым разнообразием в древостое и большей долей участия других видов;
- 4) при сомкнутости полога 0,6 корневая биомасса подлеска возрастает с увеличением доли бука в древостое. Лучшие условия при данной сомкнутости для лавровишневого подлеска представлены в буковых биогеоценозах с меньшим участием содоминирующих видов.

С возрастанием стадий рекреационной дигрессии относительная продуктивность корней при различной сомкнутости также меняется. Например, в букняках (10Бк) с сомкнутостью полога 0,6, 0,8 и 1,0 она составляет: при I-й стадии – 78,1, 14,8 и 7,0%; при II-й стадии – 87,3, 9,5 и 3,2%; при III-й стадии – 91,4, 6,8 и 1,7%; при IV-й стадии – 94,4, 5,3 и 0,4%; при V-й стадии – 98,3, 1,6 и 0,1%. Следовательно, по мере увеличения рекреационной нагрузки сильнее деградирует корневая система лавровишневого подлеска при большей сомкнутости полога.

Проведя анализ зависимостей корневой продуктивности лавровишневого подлеска с различной сомкнутостью полога, участием бука в древостое при стадиях рекреационной дигрессии, с помощью дисперсионного анализа по иерархической схеме, были получены следующие результаты:

при I-й стадии дигрессии:

- «сомкнутость полога–корневая продуктивность»: $F_{\text{факт.}} = 12,5 \pm 0,31$ ($F_{\text{табл.}} = 7,59$, при $P = 0,01$; $df_{\text{общее}} = 96$);
- «доля участия бука–корневая продуктивность»: $F_{\text{факт.}} = 5,0 \pm 0,36$ ($F_{\text{табл.}} = 4,07$, при $P = 0,05$; $df_{\text{общее}} = 96$).

при II–V-й стадиях дигрессии:

- «сомкнутость полога – корневая продуктивность»: $F_{\text{факт.}} = 48,0 \pm 0,11$ ($F_{\text{табл.}} = 7,01$, при $P = 0,01$; $df_{\text{общее}} = 120$);
- «рекреация – корневая продуктивность»: $F_{\text{факт.}} = 13,3 \pm 0,04$, $21,2 \pm 0,15$ ($F_{\text{табл.}} = 7,01$, $5,41$, при $P = 0,01$; $df_{\text{общее}} = 120, 160$);
- «доля участия бука – корневая продуктивность»: $F_{\text{факт.}} = 8,4 \pm 0,03$ ($F_{\text{табл.}} = 5,41$, при $P = 0,01$; $df_{\text{общее}} = 160$).

Из результатов сравнения случайной вариации следует, что при I-й стадии рекреационной дигрессии большая часть изменчивости корневой продуктивности лавровишневого подлеска зависит от величины сомкнутости полога (81,4%). Влияние же численности бука достоверно только при значимости 0,05 и составляет 18,6% от общей вариации. При II–V-й стадиях дигрессии показатель корневой продуктивности подлеска больше зависит от стадии рекреационной дигрессии (88,6–96,7%) и, в меньшей – от доли в бука в древостое (11,4%) и его сомкнутости (3,3%).

Выводы

Величина развития лавровишневого подлеска в субтропических буковых биогеоценозах имеет обратную зависимость с величиной сомкнутости основного полога, долей участия бука в древостое и рекреационной нарушенностью территории. В рекреационно нарушенных биогеоценозах развитие подлеска в большей степени лимитируется рекреационным фактором.

РЕЗЮМЕ

У букових субтропічних біогеоценозах Кавказу з лавровишневим підліском при збільшенні зімкнутості основного пологів відбувається зменшення кореневої продуктивності підліску. Встановлена зворотна залежність між зростом рекреаційних навантажень та розвитком кореневої системи.

Ключові слова: рекреація, лавровишневий підлісок, чисельність, коренева продуктивність.

SUMMARY

In beech subtropical biogeocoenoses of the Caucasus with laurel-cherry undergrowth the following process takes place. When the closeness of the fundamental layer increases, the general biomass of roots decreases. It is discovered that it is significant for an underbrush to decrease the tempo of growth of the big roots during their intensive branching in proportion to the increase of the tree standing completeness.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буш Е. А. Ботанико-географический очерк Кавказа. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935. – 192 с.
2. Гроссгейм А.А. Растительный покров Кавказа. – М.: Знание, 1948. – 265 с.
3. Долуханов А.Г. Колхидский подлесок. Современные позиции в лесах Кавказа, ботанико-географические связи и вопросы происхождения. – Тбилиси: Мецниереба, 1980. – 261 с.
4. Рекомендации по выявлению, рациональному рекреационному использованию и восстановлению ценных природных комплексов Северного Кавказа. – М., ВНИИЛМ, 1992. – 50 с.
5. Изменение лесной среды под влиянием рекреационных нагрузок / Л.Г.Король, Г.К.Солнцев, Б.Я.Харитоненко, А.С.Маргашов // Экологические проблемы горных лесов Северного Кавказа: Сб. науч. трудов. – М.: ВНИИЛМ, 1990. – С. 45-51.
6. Индикаторный спектр буково-ожиновых биогеоценозов при рекреационно трансформированном эдатопе / В.Г.Щербина, Ю.Г.Щербина, И.С.Белюченко, М.В.Придня. – М., 1996. – 262 с. – Деп. в ВИНТИ № 3075-В96.
7. Колаковский А.А. Ботанико-географическое районирование Колхиды // Труды Сухумского ботанического сада. – 1958. – Вып. XI. – С.141-196.
8. Кузнецов Н.И. Принципы деления Кавказа на ботанико-географические области // Записки Академии наук. Серия по физико-математическому отделению. – 1909. – Т. 24, № 1. – С. 22-85.
9. Малеев В.П. Третичные реликты во флоре Западного Закавказья // Проблемы реликтов во флоре СССР. – Л.: Изд-во Ботанического ин-та АН СССР, 1938. – С. 29-33.
10. Придня М.В., Щербина В.Г. Эколого-популяционные особенности реликтовых лесов Кавказа. – М., 1995. – 57 с. – Деп. в ВИНТИ №3356-В95.
11. Синская Е.Н. Основные черты эволюции растительности Кавказа в связи с историей видов // Ботанический журнал. – 1976. – Т. 18. – № 5, – С. 370-407.
12. Злотин Р.И., Саравайский А.Л., Ясный Е.В. Исчезающие экосистемы Большого Кавказа: критерии проявления, типологическое разнообразие и пути сохранения // Преобразование горной среды; региональное развитие и устойчивость; связь с глобальными изменениями: Международная конф. – Ереван, 1989. – С. 92-94.
13. Щербина В.Г. Биоценотический подход в системе экологического мониторинга // Итоги и перспективы экологического мониторинга в заповедниках. – Сочи, 1994. – С. 204-206.
14. Щербина В.Г., Придня М.В., Белюченко И.С. Влияние рекреации на сообщества буковых лесов Черноморского побережья Кавказа // Экологические проблемы Кубани. – Краснодар: Изд-во КГАУ, 1997. – С. 110-132.
15. Щербина Ю.Г. Влияние антропогенного воздействия на развитие лавровишневых сообществ буковых биогеоценозов Кавказа. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Краснодар, 1999. – 17 с.
16. Белюченко И.С., Щербина В.Г., Щербина Ю.Г., Придня М.В. Экологическая амплитуда колхидского подлеска в буковых биогеоценозах. – М., 1996. – 11 с. – Деп. в ВИНТИ № 1621-В96.

Надійшла до редакції 17.11.2005 р.

УДК 504.73.05/06(1–21)

РЕКРЕАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИТОЦЕНОТИЧЕСКОГО РАНГА В СУБТРОПИЧЕСКИХ БУКОВО-ЛАВРОВИШНЕВЫХ БИОГЕОЦЕНОЗАХ КАВКАЗА

Ю.Г. Щербина*, В.Г. Щербина**

* Криворожский государственный педагогический университет

** Сочинский научно-исследовательский центр РАН

Введение

Рекреационные леса на территории Северного Кавказа занимают около полумиллиона гектаров (Авдонин, 1995). Значительную часть этой площади (193 тыс. га) занимает Сочинский национальный парк, как крупнейшая территориальная рекреационная система юга России (Рекреационная экология..., 2000). Здесь сосредоточены уникальные лесные сообщества с эндемиками и реликтами (Коваль, Бютюков, 2001). Однако из-за природного разнообразия биогенозов и неравномерности рекреационной нагрузки отдельные элементы биогенозов не в равной мере подвержены действию рекреационного пресса (Солнцев, Король, 1990; Гордиенко, Солнцев, 1999).

Массовый наплыв отдыхающих, сбор ягод, грибов, тракторная трелевка, а также выпас и прогон скота губительно сказывается на состоянии лесных насаждений (Рекомендации..., 1988, 1992; Мирка, 1990). Лесные сообщества претерпевают изменения, степень которых пропорционально определяется интенсивностью воздействия самой нагрузки (Конашова, 1989; Стародубова, 1989; Мурзаева, 1990). Повышается плотность почвы, снижающая ее водную и воздушную проницаемость, увеличивающая эрозийные процессы (Коваль, 1978; Ивонин, Авдонин, 1998); наблюдается частичное или полное отсутствие лесной подстилки, ведущее к постепенному обеднению почвы (Коваль, Бютюков, 2001); наличие механических повреждений и гнилей приводят к изменению таксационных показателей древостоя (Надеждина, 1978; Сабан, 1982;). Это приводит к сухостершинности (Зеликов, Пшоннова, 1961), значительному сокращению прироста деревьев по диаметру (Таран, Спиридонов, 1977), высоте, объему ствола (Добрынин, 1986) и общему объему, уменьшению массы надземной части (Казанская, Ланина, Марфенин, 1977).

Имеющиеся литературные материалы по лесам Северного Кавказа с эдификатором буком восточным (*Fagus orientalis* Lipsky)¹ характеризуют состояние девственных и слабо затронутых хозяйственной деятельностью насаждений, как вполне удовлетворительное (Лукашина, Трунев, 1999). Как правило, численность внешне здоровых деревьев в них составляет 70–80%, поврежденных гнилевыми и раковыми заболеваниями – 10–20%, число стволов с усыхающей и сухой (на 1/2–3/4) кроной – 5–15% (Щинников, 1987). К сожалению слабо освещены вопросы о буковых лесах субтропической зоны Кавказа, где наиболее сильно проявляется рекреационный фактор. В научной литературе неоднократно указывалось о росте рекреационного пресса, который приобретает характер постоянно действующего экологического фактора (Изменение лесной..., 1990), нанося большой экологический ущерб лесному хозяйству (Солнцев, Король, Маргашов, 1989, 1992, 1994, 1995;), вплоть до локального разрушения участков леса (Харитоненко, 1973; Солнцев, Маргашов, 1996). Поэтому, рациональное использование субтропических буковых лесов и составляющих их биогенозов, сохранение лесных третичных сообществ и организация планомерной рекреационной деятельности в субтропиках России – сложные проблемы, приобретающие большой научный и практический интерес.

Материал и методы исследований

Исследования проводились в пред- и нижнегорной зонах Черноморского побережья в букняках лавровишневых (*Fagetum laurocerasosum*) с различным числом содоминирующих пород в древостое: *F. orientalis* (букняки); *F. orientalis* и грабом (*Carpinus caucasica* Grossh.) (букняки грабовые); *F. orientalis*, дубом (*Quercus ilex* L.) и *C. caucasica* (букняки дубово-грабовые). Пробные площади закладывались в локальных участках общего лесного массива с различными показателями рекреационной нагрузки (стациями рекреационной дигрессии) в районах: Нижний Солох–Аул (20,0 га); левобережье реки Агура в месте впадения реки Агурчика (25,4 га); Мацестинский лесопарк (25,7 га); Бытхинский лесопарк (25,0 га); Мамайский лесопарк (17,0 га); Верхнее–Русское Лоо (2,7 га); Барановка (9,4 га); Липники (17,2 га); Каштаны (18,9 га); Прогресс (6,2 га); Кирова (9,8 га); Большой Кичмай (3,9 га); Хлебобоб (12,4 га); Красноалександровский (8,0 га); Верхнее Буу (12,9 га), Якорная Щель (7,2 га); Вардане–Верино (2,7 га).

В древостое на высоте груди (≈1,3 м) с помощью металлической рулетки измерялся диаметр стволов всех наличных деревьев бука с диаметром ≥ 8 см при сомкнутости полога 0,6, 0,8 и 1,0. В последующем они объединялись в 4-сантиметровые ступени толщины. По фитоценологическому рангу деревья объединялись в три группы: здоровые, ослабленные и усыхающие. В группу «здоровых» относили деревья хорошего и удовлетворительного роста, т.е. внешне здоровые деревья, у которых при визуальном обследовании

¹ Латинские названия приводятся по А.А.Гроссгейму (1949)

довании не обнаружено каких-либо заметных изменений в росте. Кроны их были нормально развиты, хорошо облиственны. В группу «ослабленных» относили деревья с незначительными ранами, затененные, со слабо облиственной кроной. В группу «усыхающих» относили деревья с распространением гнили в открытых ранах, с большими дуплами, длинными и многочисленными трещинами в стволе, с сухими ветвями в кроне, суховершинные и безвершинные.

Всего было измерено в букняках дубово-грабовых 1505 деревьев, букняках грабовых 2038 деревьев, букняках 1374 дерева.

Результаты и обсуждение

Из полученных результатов (табл.) следует, что в сомкнутых древостоях (сомкнутость 1,0) на долю внешне здоровых деревьев приходится в среднем 34,7%, ослабленных – 39,6%, усыхающих – 25,8%. С возрастанием рекреационной нагрузки происходит снижение доли благонадежных деревьев (в среднем на 61,2%) и увеличение доли усыхающих (в среднем в 1,1 раза) и, особенно, ослабленных (в среднем в 1,9 раза). Составляя, в среднем, при максимальном рекреационном воздействии, соответственно 18,5, 26,7 и 55,1%.

Таблица

Относительная численность *F. orientalis* (%) по категориям состояния в *Fagetum laurocerasosum* при различном составе доминирующих пород в древостое, сомкнутости полога и стадиях рекреационной дигрессии

Доминирующие породы в древостое	Стадия рекреационной дигрессии, усл. ед.				
	I	II	III	IV	V
Сомкнутость полога 1,0					
Внешне здоровые					
Бук, дуб, граб	47,6	43,8	38,3	33,6	24,8
Бук, граб	47,7	43,2	35,5	28,8	18,9
Бук	47,7	42,1	32,1	24,1	11,7
Ослабленные					
Бук, дуб, граб	29,1	32,0	35,5	43,2	51,2
Бук, граб	28,6	30,9	36,3	47,2	54,7
Бук	27,5	30,2	38,5	49,1	59,5
Усыхающие					
Бук, дуб, граб	23,3	24,2	26,2	23,2	24,0
Бук, граб	23,7	25,3	28,2	25,2	26,3
Бук	23,5	27,7	29,5	26,9	29,7
Сомкнутость полога 0,8					
Внешне здоровые					
Бук, дуб, граб	48,3	38,0	33,3	30,7	20,0
Бук, граб	49,0	36,1	32,9	23,5	15,8
Бук	49,5	35,1	27,7	18,2	13,4
Ослабленные					
Бук, дуб, граб	30,0	38,0	38,7	42,7	50,7
Бук, граб	29,7	37,1	40,0	45,9	52,6
Бук	29,7	36,2	42,6	48,5	52,2
Усыхающие					
Бук, дуб, граб	21,7	23,9	26,0	28,0	29,3
Бук, граб	21,4	26,8	27,1	30,6	31,6
Бук	20,9	28,7	29,8	33,3	34,3
Сомкнутость полога 0,6					
Внешне здоровые					
Бук, дуб, граб	45,2	36,7	31,4	24,6	14,3
Бук, граб	51,9	43,1	33,4	21,6	8,7
Бук	53,2	46,8	40,3	16,9	4,2
Ослабленные					
Бук, дуб, граб	34,5	42,1	44,5	48,9	53,0
Бук, граб	32,5	38,1	42,9	50,3	55,4
Бук	30,1	35,1	38,4	52,7	58,2
Усыхающие					
Бук, дуб, граб	20,4	22,1	24,3	27,0	32,0
Бук, граб	16,4	20,6	23,4	29,2	34,4
Бук	17,5	18,7	22,4	33,6	37,9

При I-й стадії рекреаційної дигресії в сомкнутих насадженнях більша доля дерев'яв представлена благонадійними екземплярами – 47,6–47,7%; ослабленні складають 27,5–29,1%; усихаючі – 23,3–23,7%. Як видно, дерева по фітоценотичному рангу достовірно відрізняються тільки по долі ослаблених, яких декілька більше в біогеоценозах з великим біорізноманіттям в деревостані (в 1,0–1,1 разу).

Мінімальні значення чисельності благонадійних дерев'яв ($\bar{x}=14,3\%$) відповідають дерев'ям з діаметром 12 см, а максимальні ($\bar{x}=100,0\%$) для дерев'яв 72 і більше сантиметрів. Участвовавши ослаблених дерев'яв зменшується, починаючи з діаметра 8 см ($\bar{x}=40,9\%$) по дерева з діаметром 16 см ($\bar{x}=20,0\%$); з 20 см ($\bar{x}=34,3\%$) по 24 см ($\bar{x}=46,1\%$) йде процес збільшення долі ослаблених дерев'яв. При великих діаметрах стволів доля ослаблених зменшується по 68 ступінь ($\bar{x}=5,6\%$), вище котрої вони не зустрічаються. Усихаючі дерева максимальну долю участя мають серед тонкомерних дерев'яв – 8 см ($\bar{x}=59,1\%$). З збільшенням діаметра їх участя помітно зменшується і при 40 см складають в середньому 2,0%.

При II-й стадії дигресії, так же як і при I-й, ослаблених дерев'яв в сомкнутих деревостанах більше в букняках дубово-грабових (в 1,0–1,1 разу), що узгоджується з показателями меншої біомаси малих корінь і меншої долей їх активної фракції (Щербина, 2005). Число благонадійних в цих насадженнях складає 42,1 (букняк) – 43,8 (букняк дубово-грабовий)%, а усихаючих – 24,2 (букняк дубово-грабовий) – 27,7 (букняк)%.

З зниженням сомкнутості більше благонадійних дерев'яв формується в деревостанах з меншим числом содомінуючих порід в деревостані. Відносительне їх кількість зменшується на діапазоні діаметрів 8–40 см на 75,1%, після чого їх участя вирівнюється. Серед ослабленої групи дерев'яв відзначається зростання їх долі (з 2,6% при 12 см) по 24 ступінь товщини, складаючи в середньому 47,7%, з наступним її зниженням. Усихаючі дерева, маючи участя при 8 см в середньому 63,0%, збільшують свій діапазон зустрічності. Наприклад, в букняках дубово-грабових вони зустрічаються по 32 ступінь, в букняках грабових – по 36, а в монодомінантних – по 52 ступінь товщини.

В деревостанах з меншою сомкнутістю відзначаються аналогічні закономірності в розподілі дерев'яв по рангам стану, з незначними відхиленнями. Так, чисельність благонадійних дерев'яв на ступенях товщини 8–16 см з зниженням сомкнутості полого збільшується: при сомкнутості 1,0 складає 4,8%, при 0,8 – 13,7, а при сомкнутості 0,6 – 17,5%. Доля ослаблених більш молодих дерев'яв (ступінь 8–12 см) також вище, в середньому в 1,2 разу. При цьому відзначається ріст участя і толстомерних дерев'яв, складаючи, на діапазоні ступеней 60–80 см, відповідно 5,6, 11,0 і 16,2%. Серед усихаючих дерев'яв також відзначаються певні відхилення – на ступенях товщини 8–12 см доля усихаючих при сомкнутому пологі в середньому складає 61,3%, при сомкнутості 0,8 – 52,4%, при 0,6 – 37,8%.

При III–IV-й стадіях рекреаційної дигресії в розподілі дерев'яв встановлюється закономірність: чим менше біорізноманіття в деревостані, тим більше доля усихаючих і ослаблених дерев'яв і, тим менше благонадійних. Зовнішні здорові дерева з збільшенням навантаження зустрічаються в меншому діапазоні ступеней товщини. Так, при III-й стадії вони реєструються при 16–72 см, при IV-й стадії – 24–64 см, при V-й – 32–64 см. При цьому, з зменшенням сомкнутості їх участя відзначається в меншій ступені. Наприклад, при V-й стадії, якщо доля здорових дерев'яв в сомкнутих деревостанах складає в середньому 38,5%, то при сомкнутості 0,8 і 0,6, відповідно 35,3 і 20,3%. Слід відзначити, що процес зниження участя здорових дерев'яв сильніше проявляється в деревостанах з меншим його біорізноманіттям.

В групах ослаблених дерев'яв і усихаючих також відзначається зниження діапазону. Вони реєструються при III, IV і V-й стадіях в діапазонах, відповідно 8–72 см, 8–68 см і 8 (ослабленні со ступінь 20 см)–56 см. Їх чисельність зростає з зменшенням біорізноманіття деревостану і зміною сомкнутості полого. Наприклад, відносна чисельність усихаючих дерев'яв при V-й стадії дигресії і сомкнутості полого 1,0, 0,8 і 0,6 складає: в букняках з трьома породами в деревостані, відповідно 24,0, 29,3 і 32,0%, з двома – 26,3, 31,6 і 34,4%, з однією – 29,7, 34,3 і 37,9%. При цьому збільшується їх участя на 32–48 і 60 ступенях товщини (в 1,7–16,8 разу), а на ступенях 16–20 см, навпаки, відзначається зниження участя (на 10,5–39,9%). Серед дерев'яв ослабленого стану відзначається збільшення їх чисельності в деревостанах з меншою сомкнутістю полого на ступенях товщини 16–24 (в 1,1–1,7 разу) і 60–68 (в 11,1 разу) см.

Таким чином, в субтропічних букових біогеоценозах відзначаються певні закономірності. Так, чисельність зовнішніх здорових дерев'яв при II–V-й стадіях має максимальні значення в букняках дубово-грабових і мінімальні – в чистих букняках, т.е. з збільшенням біорізноманіття в деревостані (збільшенням складності соообщества) зростає біологічна стійкість бука, що підтверджується лісоводською практикою (Коваль, 1969; Мальцев, 1980; Воронков, 1988).

Среди деревьев меньших ступеней толщины отпада значительно больше в древостоях с меньшим биоразнообразием – букняках монодоминантных, несколько меньше в букняках грабовых и еще меньше – в букняках дубово-грабовых, по сравнению с сомкнутостью 0,8 и 0,6. Это явление объясняется большим затенением молодых деревьев при большей сомкнутости полога. По мнению М. П. Мальцева (Мальцев, 1980) и других авторов (Коваль, 1969; Сабан, 1982) у бука в молодом возрасте отмечается меньшая энергия роста в предгорной зоне по сравнению с сопутствующими породами. По их мнению, в смешанных древостоях молодой бук сильно притеняется и может суховершинить. Наши данные также показывают, что при I–II-й стадиях дигрессии на всем диапазоне сомкнутости полога в букняках с большим числом содоминирующих видов в древостое отмечается большая доля ослабленных деревьев. Последние имеют особенно большое участия среди тонкомерных деревьев.

С увеличением стадий рекреационной дигрессии отпад среди молодых деревьев выше при меньшей сомкнутости полога. Происходит большее уплотнение верхних горизонтов почвы, ухудшающее эдафические условия, что приводит к меньшему облиствлению крон, увеличению доли ослабленных и усыхающих деревьев и, в конечном итоге, к большому отпаду деревьев, в том числе при больших ступенях толщины. На это обращали внимание и другие авторы (Солнцев, Негроров, 1985; Солнцев, Король, Маргашов, 1994). В результате формируются древостои с меньшей сомкнутостью полога, эдафические условия для которых значительно хуже, чем в более сомкнутых древостоях.

С увеличением стадий рекреационной дигрессии возрастает участие средневозрастных деревьев за счет снижения доли деревьев крайних ступеней толщины. На то, что отпад формируется за счет ослабленных деревьев отмечалось многими исследователями (Мелехов, 1980; Казенс, 1982). Вначале (при III-й стадии) больше отпада формируется из молодняка; при V-й – из молодняка и перестойных (261 год и выше).

Выводы

1) При I-й стадии рекреационной дигрессии в древостоях преобладают здоровые деревья. В меньшей степени представлены ослабленные и, в еще меньшей – усыхающие. С увеличением сомкнутости полога снижается доля здоровых деревьев и ослабленных; увеличивается участие усыхающих. В биогеоценозах с большим биоразнообразием в древостое отмечается большая доля ослабленных и усыхающих деревьев и меньшая – благонадежных.

2) С увеличением рекреационной нагрузки относительное количество здоровых деревьев снижается, а количество ослабленных и усыхающих – увеличивается.

3) При II–III-й стадиях рекреационной дигрессии и сомкнутости полога 0,6 лучшие условия для древостоев формируются в биогеоценозах с меньшим биоразнообразием – больше благонадежных деревьев и меньше ослабленных и усыхающих. При сомкнутости полога 0,8–1,0 – с большим числом видов в древостое.

4) При IV–V-й стадиях рекреационной дигрессии лучшие условия для древостоев формируются в биогеоценозах с большим биоразнообразием и большей сомкнутостью полога – больше благонадежных деревьев и меньше ослабленных и усыхающих.

5) Относительное количество благонадежных деревьев с увеличением их возраста, при I-й стадии дигрессии, возрастает, проявляя максимум при более высоких ступенях толщины. При более высоких стадиях из состава благонадежных выбывают вначале более молодые деревья, а позже, и более старые. При V-й стадии внешне здоровые деревья находятся в диапазоне ступеней толщины 32–64 см.

6) Ослабленные деревья при I-й стадии рекреационной дигрессии снижают свою численность от тонкомерных к толстомерным. С возрастанием рекреационной нагрузки из состава ослабленных выходят деревья крайних ступеней, и их максимум приходится на 28 ступень толщины.

7) Усыхающие деревья имеют большее относительное количество на меньших ступенях толщины, находясь, при I-й стадии дигрессии, в диапазоне по 60 ступень. С ростом рекреационной нагрузки по III-ю стадию отмечается увеличение их диапазона по 72 ступень. При последующих стадиях диапазон сужается за счет перехода в отпад более толстомерных деревьев.

РЕЗЮМЕ

Досліджувалась чисельність дерев по фітоценотичному рангу у субтропічних букових біогеоценозах з лавровишневим підліском. Знайдені залежності зі складом содомініруючих порід у деревостой, зімкнутістю пологу і стадіями рекреаційної дигресії.

SUMMARY

The numbers of the trees over phytocenosis rank at the subtropical beechen biogeocenoses with cherry-laurel undergrowth were investigated. The dependences with the structure of codominant sorts in the wood layer, closing bed-curtain and stages of recreative digression were found.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдонин В.Е. Сочинский государственный национальный парк. – М.: Лесник, 1995. – № 2 (13). – С.26-28.
2. Воронков Н.А. Роль лесов в охране вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 286 с.
3. Гордиенко В.А., Солнцев Г.К. Лесные пользования на Северном Кавказе. – М.: ВНИИЦлесресурс, 1999. – 472 с.
4. Добрынин А.П. Влияние рекреации на древостой дуба монгольского // Лесоведение. – 1986. – № 3. – С. 66-70.
5. Зеликов В.Д., Пшоннова В.Г. Влияние уплотнения почвы на насаждения в лесопарках // Лесное хозяйство. – 1961. – № 12. – С. 34-37.
6. Ивонин В.М., Авдонин В.Е. Эрозия бурых лесных почв в связи с рекреационной дигрессией // Лесная промышленность. – 1998. – №3. – С. 22-24.
7. Изменение лесной среды под влиянием рекреационных нагрузок / Л.Г.Король, Г.К.Солнцев, Б.Я.Харитоненко, А.С.Маргашов // Экологические проблемы горных лесов Северного Кавказа. Сб. науч. тр. ВНИИЛМ, 1990. – Вып. 20. – С. 45-51.
8. Казанская Н.С., Ланина В.В., Марфенин Н.Н. Рекреационные леса. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – 96 с.
9. Казенс Д. Введение в лесную экологию: Пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1982. – 144 с.
10. Коваль И.П. Рост и развитие буковых лесов Кавказа // Лесн. хоз-во. – 1969. – № 12. – С. 21-24.
11. Коваль И.П. Методы изучения водорегулирующих функций горных лесов // Повышение качественной продуктивности лесов Черноморского побережья Кавказа. Сб. науч. тр. КФ ВНИИЛМ, – М., 1978. – Вып. 12. – С. 26-33.
12. Коваль И.П., Битюков Н.А., Экологические основы пользования лесом на горных водосборах (на примере Северного Кавказа). – Краснодар: «Кубанский учебник», 2001. – 408 с.
13. Конашова С.И. К вопросу о влиянии рекреации на состояние лесных насаждений искусственного происхождения // Проблемы использования, воспроизводства и охраны лесных ресурсов: Матер. респ. науч.-прак. конф., Йошкар-Ола, июнь, 1989. – Йошкар-Ола, 1989. – Кн. 2. – С. 76-77.
14. Лукашина Н.С., Трунев А.П. Основы рекреационной экологии и природопользования. – Сочи, 1999. – 273 с.
15. Мальцев М.П. Бук. – М.: Лесная пром-сть, 1980. – 80 с.
16. Мелехов И.С. Лесоведение. – М.: Лесн. пром-сть, 1980. – 408 с.
17. Мирка Г.Е. Рекреационное использование лесопарковых массивов урбанизированных территорий // Современное состояние и перспективы рекреационного лесопользования: Тез. докл. Всес. сов. – Л., 1990. – С. 38-47.
18. Мурзаева М.К. Состояние пригородных лесов Свердловска под влиянием рекреационных нагрузок // Современное состояние и перспективы рекреационного лесопользования: Тез. докл. на Всес. сов. – Л., 1990. – С. 52-54.
19. Надеждина Е.С. Рекреационная дигрессия лесных биогеоценозов // Влияние массового туризма на биоценозы леса. – М.: Наука, 1978. – С. 35-44.
20. Рекомендации по организации рекреационного использования лесов Северного Кавказа. – М.: ВНИИЛМ, 1988. – 62 с.
21. Рекомендации по выявлению, рациональному рекреационному использованию и восстановлению ценных природных комплексов Северного Кавказа. – М.: ВНИИЛМ, 1992. – 52 с.
22. Рекреационная экология горных лесов российского Причерноморья / Под редакцией В. М. Ивониной. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. – 271 с.
23. Сабан А.Я. Экология горных лесов. – М.: Наука, 1982. – 169 с.
24. Солнцев Г.К., Король Л.Г. Особо охраняемые природные территории Черноморского побережья Кавказа // Тез. докл. Всесоюз. совещ. и перспективы рекреационного лесопользования. – Л., 1990. – С.74-75.
25. Солнцев Г.К., Король Л.Г., Маргашов А.С. Функциональная оценка рекреационных лесов Северного Кавказа // Оптимизация ведения хозяйства в лесах рекреационного назначения: Всесоюз. науч.-техн. совещ. – М., 1989. – С. 60-62.
26. Солнцев Г.К., Король Л.Г., Маргашов А.С. Методы функциональной оценки рекреационных лесов Северного Кавказа // Проблемы рационального использования и воспроизводства рекреационных лесов: Тез. докл. науч.-техн. конф. – М., 1992. – С. 153-154.
27. Солнцев Г.К., Король Л.Г., Маргашов А.С. Пути оптимизации рекреационных функций горных лесов // Экологические основы ведения хозяйства в горных лесах: Сб. науч. тр. НИИгорлесэкол. – Сочи, 1994. – С. 75-82.
28. Солнцев Г.К., Король Л.Г., Маргашов А.С. Функциональная оценка рекреационных свойств лесных территорий // Лесное хозяйство. – 1995. – № 3. – С. 19-21.

29. Солнцев Г.К., Маргашов Г.К. Научные аспекты рекреационного лесопользования: проблемы, перспективы // Комплексная продуктивность лесов многоцелевого (многопродуктивного) лесопользования: Тез. Всерос. конф. – Воронеж, 1996. – С. 22-24.
30. Солнцев Г.К., Негроров В.К. Основные принципы формирования лесопарков в рекреационных лесах Черноморского побережья Кавказа // Лесная рекреация и интродукция на Северном Кавказе. Сб. науч. тр. ВНИИЛМ. – М., 1985. – Вып. 18. – С. 76-82.
31. Стародубова В.А. Некоторые показатели устойчивости почв в рекреационных лесах Горного Крыма / 8 Всесоюзный съезд почвоведов, 14-18 авг. 1989, Новосибирск: Тез. докл. – Новосибирск, 1989. – Кн. 4. – С. 142.
32. Таран И.В., Спиридонов В.Н. Устойчивость рекреационных лесов. – Новосибирск: Наука, 1977. – 179 с.
33. Харитоненко Б. Я. Особенности возобновления и формирования буковых лесов Черноморского побережья Кавказа. Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Харьков, 1973. – 19 с.
34. Щербина В.Г. Рекреационная индикация субтропических буковых биогеоценозов. – Кривой Рог: Изд-во «Минерал», 2005. – 2-е изд. – 352 с.
35. Щинников Р.Д. Совершенствование способов и технологии рубок главного пользования в буковых лесах Северного Кавказа. Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – М., 1987. – 17 с.

Надійшла до редакції 20.11.2005 р.

УДК 504:004.358

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОПАСНОСТИ И РИСКА
В ТЕОРИИ ТЕХНОГЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

Г.В. Аверин, А.В. Звягинцева

Донецкий национальный технический университет

Вступление

В теории безопасности техногенных систем сегодня важное место отводится методологии анализа риска, суть которой заключается в идентификации потенциальных опасностей и оценке соответствующих им рисков воздействий на человека, окружающую природную среду (ОПС) и материальные ценности. Однако, несмотря на бурное развитие многих направлений, ряд методологических вопросов теории опасности и риска проработан слабо. В первую очередь это касается аналитических подходов при исследовании техногенных опасностей и рисков.

Системный подход при анализе опасностей и риска

Современная теория безопасности является системной наукой, методология которой интенсивно развивается. Большинство определений риска в теории техногенной безопасности сводятся к тому, что риск – это вероятность реализации потенциальной опасности, вызванной воздействием внешних факторов и деятельностью человека, приводящей к возникновению негативных последствий. В количественном плане риск характеризуется произведением вероятности наступления неблагоприятных событий и условной вероятности нанесения вреда человеку (биосистеме) при их реализации.

Таким образом, риск, являясь интегрирующим понятием, служит мерой значимости и вероятности реализации опасности для того или иного воздействия. Со статистической точки зрения риск является одной из важных вероятностных категорий. Он характеризует особые состояния сложной системы, которые по показателям безопасности выделяют на множестве реально возможных состояний. Таким образом, риск представляется вероятностью воздействия при реализации сложного (опасного) состояния на фоне осуществления более простых (безопасных) и более вероятных состояний системы.

Опасность, являясь, в свою очередь, важной категорией теории безопасности, обычно рассматривается как совокупность факторов, оказывающих негативное воздействие на человека, общество или экосистему, в результате которого им может быть причинен какой-либо вред. В данном случае опасность можно определить как совокупность параметров, характеризующих множество опасных состояний системы, определенным образом выделенных по значениям этих параметров из общего множества состояний.

Из данных выводов следует, что изучение связей между опасностью и риском возможно при наличии полного описания поведения конкретной сложной системы, которая в определенных условиях может переходить в опасное состояние.

На сегодняшний день теория опасности и риска находится в начальном пути своего развития. Оценка опасности и риска представляет интерес преимущественно для исключительно сложных систем (техногенных, производственных, природно-промышленных и т.д.), поэтому методология данной науки изначально сталкивается со значительными трудностями, в связи с чем она ориентируется преимущественно на эмпирический подход. Указанные сложные системы отличаются различными физико-химическими процессами, наличием большого количества элементов разных классов, иерархической структурой, существованием определенных закономерностей на каждом уровне иерархии и по системе в целом, сложными структурными связями и т.д. Чтобы подойти к решению данной проблемы, необходимо на системном уровне проанализировать эмпирически установленные закономерности в области поведения опасных систем, провести анализ и обобщение простых случаев, выбрать методологию аналитического исследования. В этом плане термодинамический подход при исследовании сложных опасных систем представляется наиболее оправданным и научно обоснованным.

Основные особенности и закономерности опасных процессов в техносфере

Опасности могут существовать в техносфере во многих формах и проявлять разрушительный потенциал разными способами. Тем не менее многим классам опасностей различных опасных процессов присущи общие закономерности. За последние 20 – 25 лет основная масса работ исследователей была посвящена анализу опасностей химических веществ и вызываемых ими последствий – токсикологических, радиационных и тепловых воздействий, острых поражений, связанных со взрывами и пожарами и

т.д. В этой области накоплен обширный количественный и качественный экспериментальный материал. Во многих областях техногенной деятельности человека, отличающихся различными классами опасностей, сформированы свои положения и общепринятые подходы. Однако сегодня в общей методологии теории безопасности при анализе опасности и риска [1-12] используют следующие нижеприведенные общепризнанные положения (гипотезы).

Эмпирические закономерности. Основное положение заключается в том, что риск (R) связан с опасностью (I), которая может быть измерена или подходящим образом количественно определена [1, 2], то есть риск можно представить как вероятностное распределение, зависящее от опасности:

$$R = R(I). \quad (1)$$

Экспериментальная обработка исключительно обширного объема токсикологических данных для различных вредных химических веществ, а также количественных данных для воздействий, связанных со взрывами, пожарами и радиационными поражениями, позволила принять гипотезу о представлении распределения (1) в виде S -образной функции, которая обычно моделируется экспоненциальным или логарифмически-нормальным распределением, распределением Вейбулла, логистическим или другим аналогичным распределением [2].

Например, в существующей методологии оценки риска здоровью и жизни людей при воздействии химических веществ сегодня широко используют логарифмически-нормальное распределение вида:

$$R(Prob_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{Prob_i} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt, \quad (2)$$

где верхний предел интегрирования является так называемой пробит-функцией ($Prob_i$), отражающей связь между вероятностью поражения и поглощенной (воздействовавшей) дозой (концентрацией). Для её вычисления обычно используется логарифмическая зависимость вида [3, 5]:

$$Prob_i = a_i + b_i \cdot \ln(C^n \cdot T), \quad (3)$$

где a_i и b_i – константы, характеризующие специфику и меру опасности воздействия конкретного вредного вещества; n – параметр зависимости «концентрация-время», специфичный для каждого химического вещества; C – концентрация; T – время.

Уравнения, аналогичные (2) – (3), только при других видах пробит-функций и поражающих факторах, используются в разных областях теории безопасности: в пожаро- и взрывобезопасности, при радиационных поражениях, в случае анализа производственного и бытового травматизма и т.д. [2, 9].

При оценке вероятности развития неблагоприятных эффектов и возникновения опасных событий также широко используются различные виды S -образных вероятностных распределений. Например, распределение Пуассона применяют при исследовании рисков отказов, пожаров, производственных аварий, природных катастроф типа тайфунов, смерчей; распределения Вейбулла, Парето – при исследовании землетрясений, наводнений, извержений вулканов, крупных техногенных катастроф с тяжелыми последствиями, катастрофических пожаров; гамма-распределение – при изучении риска смертельного травматизма, числа промышленных аварий и т.д.

Вероятностные распределения, которые моделируются S -образными функциями, описывают эмпирически установленный в теории безопасности факт, что с ростом уровня воздействия любой опасности вероятность её реализации резко уменьшается, стремясь к нулю. Соответствующие данные подтверждены на основе обобщения эмпирических F/N-диаграмм [1] «количество несчастных случаев (аварий) – частота событий» и зависимостей вида «доза-эффект» при различных химических и радиационных поражениях, канцерогенных воздействиях и т.д. Это одна из основополагающих закономерностей техносферы в области опасности и риска. Однако следует отметить, что различные авторы при обработке опытных данных используют различные S -образные функции. В связи с тем, что общество сегодня фиксирует в виде статистических данных только явные случаи воздействия опасностей: травмы и гибель людей, явно выраженные заболевания, опасные природные и техногенные процессы, приводящие к выраженным ущербам, и т.д., основная масса накопленных данных касается сильных воздействий. В этой области многие S -образные распределения хорошо описывают опытные данные. Так, в области оценки риска здоровью и жизни людей при воздействиях химических веществ для моделирования S -образных функций кроме логарифмически-нормального распределения (2) используется логистическое и двойное показательное распределение вида [16]:

$$R(Prob_i) = \frac{\exp(\alpha \cdot Prob_i)}{1 + \exp(Prob_i)}, \quad (4)$$

$$R(Prob_i) = 1 - \exp(-\alpha \cdot \exp(\beta \cdot Prob_i)), \quad (5)$$

где пробит-функция ($Prob_i$) определяется согласно уравнения (3).

Графики различных видов S-образных функций, проходящих через две заданные точки ($Prob = 0, R = 0,5$; $Prob = -1,282, R = 0,1$), представлены на рисунке 1.

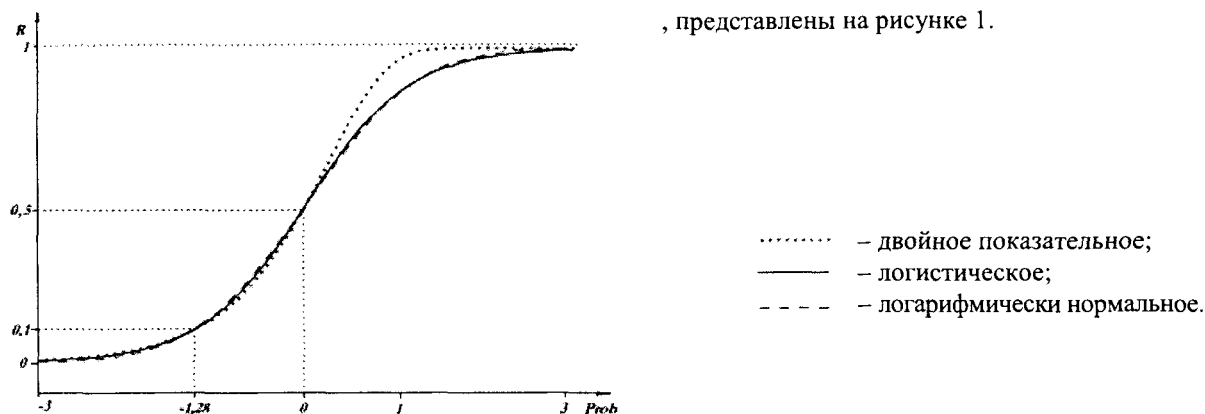


Рис. 1. Графики распределений риска R в зависимости от величины $Prob$

Как видно функции (2), (4), (5) при обработке экспериментов могут одинаково хорошо описывать опытные данные, однако зависимость (2) используется значительно чаще, так как она более доступна при проведении статистического анализа.

Системные закономерности. В настоящее время в области моделирования опасности и риска можно выделить ряд системных закономерностей, которые являются общепринятыми в теории безопасности.

Основные закономерности можно сформулировать в следующем виде.

Многие опасности обладают свойством аддитивности (возможно с определенным весом β_i):

$$I = \beta_1 \cdot I_1 + \beta_2 \cdot I_2, \quad (6)$$

где I_i – количественный показатель i -той опасности.

В вопросе о том, какую величину следует принимать за количественный показатель (функцию) опасности I_i пока нет полной ясности. Для определения опасностей одного класса при оценке риска применяют разные показатели – физические параметры опасностей (Q) и их логарифмы, коэффициенты опасности (HQ) и логарифмы коэффициентов опасности, различные виды пробит-функций и т.д.

При ранжировании опасностей применяется пороговый принцип с использованием тех или иных порогов воздействий. Обычно характеристика риска развития опасных эффектов проводится на основе расчета коэффициента опасности:

$$HQ_i = Q_i / P_i, \quad (7)$$

где P_i – порог (уровень) безопасного воздействия i -той опасности одного класса, заданный в тех же единицах, что и физический показатель опасности Q_i .

В мировой практике используется большое число порогов (уровней) безопасного воздействия: при действии химических опасностей – это референтные дозы и концентрации (RfD и RfC), предельно допустимые концентрации ($ПДК$), уровни минимального риска (MRL); при оценках в области пожаро- и взрывоопасности – пороговые массы или энергии опасных веществ; в области радиационной безопасности – дозовый порог и т.д. Некоторые виды опасных воздействий (канцерогенное действие вредных веществ, стохастическое действие ионизирующих излучений и т.д.) не имеют порога действия. Считается, что риск развития опасных эффектов для таких опасностей пропорционален дозе (уровню) на всем диапазоне воздействий.

Пороговый принцип и положение об аддитивности опасностей позволяют при измерении кумулятивных опасностей пользоваться различными аддитивными индексами. Обычно индекс опасности рассчитывается по формуле [5, 6, 9, 15]:

$$HI = HQ_1 + HQ_2. \quad (8)$$

В различных областях теории безопасности применяются различные методы, которые основаны на тех или иных индексах опасности и используются при установлении риска различных видов воздействий на население или персонал. Примерами таких показателей являются индекс Доу [6], который применяется при оценке рисков пожароопасности и взрывоопасности (Dow Fire and Explosion Index), коэффициент пороговой массы опасных веществ [3, 14], используемый при оценках опасности объектов повышенной опасности, индексы опасности токсикологических воздействий [5, 9, 15] и т.д.

Сегодня в теории анализа риска принято несколько подходов при определении риска кумулятивных опасностей. В случае малых значений риска ($0 < R < 1$), что соответствует области слабых воздействий и опасностей, риски складываются:

$$R = R_1 + R_2. \quad (9)$$

При больших значениях риска ($0 < R < 1$) суммарные (кумулятивные) риски определяются в соответствии с правилом умножения вероятностей, где в качестве множителей выступают значения, характеризующие вероятность отсутствия риска [4, 5]:

$$R = 1 - (1 - R_1) \cdot (1 - R_2). \quad (10)$$

Зависимость (10) является более общей, так как при малых рисках ($R \leq 0,01 \div 0,02$) тождественно равна уравнению (9), если отбросить члены более высокого порядка малости.

Кроме приведенных выше закономерностей в теории опасности и риска используется важный системный принцип, в соответствии с которым принято, что функции рисков $R(I_i)$ качественно одинаковы (описываются одинаковыми функциональными зависимостями) для опасностей одного класса.

Приведенные закономерности характерны для многих опасных процессов в техносфере и ОПС. Они позволяют провести системный анализ наиболее простых случаев реализации опасностей, используя термодинамический подход при анализе опасных систем.

ОСНОВНАЯ ГИПОТЕЗА ИССЛЕДОВАНИЯ

Примем в качестве объекта исследования опасные процессы загрязнения ОПС вредными веществами. Физическо-химические процессы, лежащие в их основе, хорошо изучены в химической термодинамике. В этом случае, в отличие от других опасных процессов техносферы, могут быть количественно определены многие параметры и функции состояния. Важным фактором проведения аналитического исследования является определение показателя опасности при загрязнении ОПС. В общем случае выбор теоретически обоснованного количественного показателя опасности при оценке риска воздействий исключительно важен для любых опасных процессов в техносфере.

Предположим, что в качестве количественной меры опасности можно принять некоторую величину $Prob$, для которой выполняется свойство аддитивности:

$$Prob = Prob_1 + Prob_2. \quad (11)$$

В случае слабых воздействий сегодня в теории безопасности в качестве показателя $Prob$ используют индекс опасности HI согласно (8). В случае сильных воздействий применяются различные виды пробит-функций, зависящие от логарифмов физических параметров опасности. Для обоснования величины $Prob$ в случае сильных воздействий используем принятый в термодинамике подход, суть которого заключается в наложении функциональных ограничений на переменные сложной системы за счет обобщения основных системных закономерностей, характеризующих исследуемый процесс или объект. Будем считать, что величина $Prob$ является основным свойством (функцией) системы, находящейся в опасном состоянии, и однозначно определяется термодинамическими параметрами (температурой, давлением, концентрацией и т.д.).

Покажем возможность использования термодинамического подхода на примере анализа опасности загрязнения атмосферы вредными веществами, многие из которых с определенными допущениями можно считать идеальными газами в связи с невысокими концентрациями в окружающей среде. Известно, что состояние идеальных газов, в том числе и опасных, хорошо описывается уравнениями и соотношениями термодинамики.

Интенсивность воздействия опасного вещества на человека или другой биологический объект определяется его концентрацией и временем действия. Поэтому при одинаковом времени действия ($T = const$) различных концентраций вещества вредный эффект будет определяться исключительно содержанием опасного компонента в атмосферном воздухе.

Предположим, что в атмосферном воздухе при нормальных условиях находится некоторый вредный идеальный газ с концентрацией $\tilde{N}_{i0}$, при этом его опасность характеризуется количественным пока-

зателем $Prob_{i0}$. В данном случае интерес представляет изменение состояния только опасного компонента как термодинамической системы.

Данная система в изотермическом процессе переходит в состояние с концентрацией вредного вещества равной $\tilde{N}_i$, опасность которого характеризуется количественным показателем $Prob_i$. Термодинамическое состояние системы связано с энтропией (S), которая является экстенсивной функцией и, как другие термодинамические функции, обладает свойством аддитивности. Изменение энтропии идеального газа в процессе изменения термодинамического состояния при $m = const$ равно согласно [13, 17]:

$$S_i - S_{i0} = r_i \cdot \ln \left(\frac{\mathcal{G}_i}{\mathcal{G}_{i0}} \right) = -r_i \cdot \ln \frac{C_i}{C_{i0}}, \quad (12)$$

где $\mathcal{G}$ – удельный объем, r_i – газовая постоянная вещества.

Таким образом, изменение концентрации газа в таких системах будет приводить к одновременному изменению энтропии и опасности системы. Это дает основание полагать, что энтропия и опасность вредного компонента – величины взаимосвязанные, причем обладающие свойством аддитивности, то есть:

$$\Delta Prob = \varphi(\Delta S); \quad Prob_i = \varphi(S_i), \quad (13)$$

$$\Delta S = S_i - S_{i0}, \quad (14)$$

откуда, в предположении справедливости допущения, что существует универсальная функция связи «опасность-энтропия» $Prob = \varphi(S)$, получим:

$$\varphi(S_i - S_{i0}) = \varphi(S_i) - \varphi(S_{i0}). \quad (15)$$

Дифференцируя данное соотношение по S_i и S_{i0} , можно показать, что функциональная связь (15) обеспечивается при условии, когда

$$\Delta Prob = A \cdot \Delta S + B. \quad (16)$$

Постоянная B определяется из аддитивных свойств соотношений (13) и (14) и равна нулю.

Учитывая, что с ростом энтропии в данном процессе (например, при уменьшении концентрации опасного газа) опасность системы должна уменьшаться, получим, что количественный показатель опасности должен быть пропорционален энтропии системы с обратным знаком, то есть:

$$Prob = -A \cdot S, \quad A > 0. \quad (17)$$

Согласно (17), величина $Prob$ пропорциональна значению негэнтропии, представляющей, как известно, качество энергии.

Принимая во внимание уравнение (12), получим для величины $Prob_i$ следующее соотношение:

$$Prob_i = \alpha_{*i} + \beta_{*i} \cdot \ln I_i. \quad (18)$$

Здесь α_{*i} – постоянная ($\alpha_{*i} = -A \cdot S_{i0}$), которая характеризует «начало отсчета» – условную опасность $Prob_{i0}$, соответствующую условно принятой концентрации $\tilde{N}_{i0}$, представляющей собой некий безопасный порог, например референтную концентрацию (RfC_i) или предельно допустимую концентрацию ($\tilde{I}\tilde{A}\tilde{E}_i$); β_{*i} – фактор наклона ($\beta_{*i} = A \cdot r_i$), определяющий индивидуальные опасные свойства вещества; I_i – коэффициент опасности ($HQ_i = \tilde{N}_i / C_{i0}$, где $C_{i0} = RfC_i$ или $C_{i0} = \tilde{I}\tilde{A}\tilde{E}_i$). Зависимость (18) является одним из видов пробит-функции, где коэффициенты α_{*i} и β_{*i} , характеризующие опасные свойства вещества, могут быть найдены только на основе опытных данных. Известно, что пробит-функции широко применяются при анализе токсикологических данных в области острых и подострых химических воздействий вредных веществ.

Таким образом, зависимость показателя опасности $Prob$ от функции энтропии термодинамической системы может быть принята в качестве основной гипотезы исследований, по крайней мере для опасных процессов, связанных с загрязнением атмосферного воздуха вредными веществами.

Математические модели в системе «риск-опасность»

Рассмотрим две идеальные термодинамические системы равных объемов при одинаковых температурах, отличающихся различными давлениями и концентрациями одного и того же вредного вещества. Опасность систем характеризуется количественными показателями $Prob_1$ и $Prob_2$, при этом справедливо соотношение аддитивности опасности, количественно измеренной в пробитах ($Prob$) вида (11). Примем допущение, что изменение энтропии в необратимом процессе смешения газа ΔS_{ci} во много раз

меньше по сравнению с изменением энтропии в процессе его изотермического расширения от концентраций $\tilde{N}_i$ до $\tilde{N}_{i0}$ ($\Delta S_{ci} \ll \Delta S$). Это справедливо, если концентрации C_i близки между собой и $C_i \gg C_{j0}$. В этом случае количественным показателем аддитивной опасности будет пробит-функция, полученная из условия определения энтропии общей системы при изменении состояний газа в изотермическом процессе от концентрации $\tilde{N}_i$ до концентраций C_{i0} [13, 17]:

$$Prob(I_1, I_2) = \alpha_{*i} + \beta_{*i} \cdot \frac{I_1 \cdot \ln I_1 + I_2 \cdot \ln I_2}{I_1 + I_2}. \quad (19)$$

Таким образом, как видно из приведенных выше результатов, количественный показатель опасности $Prob_i$ может быть связан с коэффициентом опасности HQ_i или аналогичной ему величиной на основе использования тех или иных гипотез и допущений.

Для определения зависимости, характеризующей в общем виде связь риск-опасность, воспользуемся следующими предположениями.

Пусть выполняется свойство аддитивности опасности вида (11), при этом будем считать, что для кумулятивных рисков справедливо также равенство (10), а величина $Prob$ в общем виде зависит от величин I_i , то есть:

$$R(Prob) = R(Prob_1) + R(Prob_2) - R(Prob_1) \cdot R(Prob_2). \quad (20)$$

Дифференцируя (20) по I_1 и I_2 и преобразуя полученные зависимости, будем иметь следующее нелинейное дифференциальное уравнение для определения кумулятивного риска как функции, аддитивной опасности $Prob$:

$$\frac{d^2 R}{d Prob^2} + f(I_1, I_2) \frac{dR}{d Prob} + \frac{1}{1-R} \left(\frac{dR}{d Prob} \right)^2 = 0. \quad (21)$$

$$\text{Здесь } f(I_1, I_2) = \frac{\partial^2 Prob}{\partial I_1 \cdot \partial I_2} \cdot \left(\frac{\partial Prob}{\partial I_1} \cdot \frac{\partial Prob}{\partial I_2} \right)^{-1}.$$

Рассмотрим, как меняются решения уравнения (21) в случае выбора различных видов показателей опасности $Prob$. При слабых воздействиях и выборе количественного показателя опасности в виде коэффициента опасности $Prob_i = I_i = HQ_i$, суммарная опасность характеризуется индексом опасности HI согласно (8). В этом случае в уравнении (21) имеем $f(I_1, I_2) = 0$ и решение для функции риска при краевых условиях $I = 0$ $R = 0$ и $I \rightarrow \infty$ $R \rightarrow 1$ представляется экспоненциальным распределением [19]:

$$R = 1 - \exp(-\alpha \cdot Prob), \quad \text{где } Prob = HI \quad (22)$$

В области сильных воздействий примем в качестве количественного показателя опасности $Prob_i$ функцию (18), а показателя аддитивной опасности $Prob(I_1, I_2)$ – функцию вида (19).

Можно показать, что при близких значениях величин I_1 и I_2 ($I_1 \approx I_2 \approx I$) функция $f(I_1, I_2) \approx -\frac{2}{\beta_{*i}}$. В этом случае решение уравнения (21) для функции риска при краевых условиях $Prob \rightarrow -\infty$ $R \rightarrow 0$ и $Prob \rightarrow \infty$ $R \rightarrow 1$ представляется двойным показательным распределением вида:

$$R = 1 - \exp \left(-\alpha \cdot \frac{\beta_{*i}}{2} \cdot e^{\frac{2}{\beta_{*i}} Prob} \right). \quad (23)$$

Тогда зависимость функции риска от величины I имеет вид распределения Вейбулла:

$$R = 1 - \exp \left(-\alpha \cdot \frac{\beta_{*i}}{2} \cdot e^{\frac{2\alpha_{*i}}{\beta_{*i}} \cdot I^2} \right). \quad (24)$$

Из полученных данных видно, что в зависимости от принимаемых допущений и функциональных ограничений и связей, накладываемых на систему, можно получить различные решения дифференциального уравнения (21). При этом теоретические решения уравнения (21) относятся к классу различных ви-

дов двойных показательных распределений, частным случаем которых является экспоненциальное распределение и распределение Вейбулла [2]. Другими словами, S-образный вид распределений риска для опасной системы может определяться аддитивностью функций, характеризующих опасность и условием перемножения рисков как вероятностных категорий.

Выводы

Использование термодинамического подхода при анализе опасности и риска в простейшем случае, связанном с загрязнением атмосферы вредными веществами, позволяет теоретически обосновать ряд эмпирических закономерностей в области опасности и риска.

Полученные математические модели связей в системе риск-опасность, сформулированные на основе наложения функциональных ограничений на переменные сложной системы, подтверждают факт представления вероятностных распределений риска в виде S-образных функций, причем установлено, что функция риска теоретически характеризуется двойным показательным распределением или распределением Вейбулла.

РЕЗЮМЕ

Узагальнено закономірності, що є характерними для небезпечних процесів у техносфері. Виконано функціональний аналіз зв'язків у системі ризик-небезпека і сформульовано відповідні математичні моделі. Основна прийнята гіпотеза дослідження – пропорційність показника небезпеки негентропії системи. При проведенні досліджень по оцінці рівня забруднення атмосферного повітря шкідливими речовинами показано, що використання термодинамічного підходу дозволяє теоретично обґрунтувати вид імовірнісних розподілів ризику, характерний для небезпечних процесів.

SUMMARY

Characteristic principles of dangerous processes in the technosphere are generalized. The functional analysis of connections in «risk – danger» system is carried out and appropriate mathematical models are designed. The basic accepted hypothesis of research is proportionality of a negentropy danger parameter of a system. During carrying out of assessment of a level of an atmospheric air pollution by harmful substances it is shown, that using of the thermodynamic approach allows to substantiate theoretically a form of risk probabilistic distributions, which is characteristic for dangerous processes.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршал В. Основные опасности химических производств. – М.: Мир. – 1989. – 672 с.
2. Хенли Дж., Кумамото Х. Надежность технических систем и оценка риска. М.: Машиностроение. 1984. – 528 с.
3. П.Г. Белов. Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере. – М.: Академия, 2003. – 507 с.
4. Качинский А.Б. Безпека, загрози і ризик: наукові концепції та математичні методи. – К., 2003. – 472 с.
5. Онищенко Г.Г., Новиков С.М., Рахманин Ю.А. и др. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – М.: НИИ ЭЧ и ГОС, 2002. – 408 с.
6. Тихомиров Н.П., Потравный И.М., Тихомирова Т.М. Методы анализа и управления эколого-экономическими рисками. – М.: Юнити-Дана. 2003. – 350 с.
7. Екимов В.А., Новиков В.Д., Радаев Н.Н. Природные и техногенные чрезвычайные ситуации: опасности, угрозы, риски. – М.: ЗАО ФИД «Деловой экспресс», 2001. – 344 с.
8. Управление риском: Устойчивое развитие. Синергетика. – М.: Наука, 2000. – 431 с. – (Серия «Кибернетика: неограниченные возможности и возможные ограничения»).
9. Сазонов В.С., Одишария Г.Э., Швыряев А.А. Теория и практика анализа риска в газовой промышленности. – М. 1996. – 207 с.
10. Быков А., Мурзин Н. Проблемы анализа безопасности человека, общества и природы. – СПб.: Наука, 1997. – 247 с.
11. Рябинин И.А. Надежность и безопасность структурно-сложных систем. – СПб.: Политехника, 2000. – 248 с.
12. Азанов С.Н., Вангородский С.Н., Половко А.И., Гуров С.В. Надежность технических систем и техногенный риск. – СПб.: Лесотехническая академия, 1998. – 119 с.
13. Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа. – М.: Знание. 2005. – 799 с.
14. Методика визначення ризиків та їх прийнятних рівнів для декларування об'єктів підвищеної небезпеки. – К.: Основа, 2003. – 191 с.
15. Временные методические указания по обоснованию предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. – М. 1989. – 110 с.
16. CatReg Software. User Manual. Environmental Protection Agency/ Office of research and Development Washington. 2000.
17. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. – М.: Академия. 2003. – 464 с.
18. Методика оценки последствий аварийных выбросов опасных веществ («Токси»). М.: Ростехнадзор, 2005. – 67 с.
19. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – М.: Наука. 1976. – 576 с.

Надійшла до редакції 27.09.2005 р.

ВЫБРОСЫ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ*Н.В. Исаева-Парцвания *, А.И. Сердюк *, А.Б. Ступин***Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка*

В настоящее время переработка вышедших из строя свинцово-кислотных аккумуляторов осуществляется преимущественно пирометаллургическими методами, являющимися достаточно вредными с точки зрения воздействия на окружающую среду, т.к. переработка таким способом сопровождается образованием большого количества отходов как в твердой, так и в газообразной форме. Менее вредной, хотя и имеющей более низкую производительность, является переработка свинцово-кислотных аккумуляторов электрохимическими методами (в частности электролиз водных сред), т.к. процесс переработки ведется при более низких температурах (18-40°C), что приводит к значительному сокращению количества вредных выбросов.

При электрохимических процессах свинец поступает в воздух в виде аэрозоля раствора (брызги, туман) [1]. В результате электрохимических и химических реакций, а также за счет перемешивания растворов воздухом в растворах ванн образуются пузырьки газов, которые при разрыве на поверхности образуют аэрозоли. Механизм образования так называемого «барботажного» аэрозоля следующий: при переходе газовых пузырьков из жидкостного объема на поверхность происходит дробление жидкости в результате освобождения части энергии при разрыве оболочек газовых пузырей. Освобождение парогазовой смеси из пузырей сопровождается распространением волн от действия реактивного усилия, которые сталкиваются с другими волнами разорвавшихся пузырьков и выбрасывают в пространство фонтанирующие капли. Фонтанирующие капли могут образовываться в центре воронок, оставшихся после разрыва пузырьков. Жидкость после микровзрыва стягивается в центр, и волны, идущие внутрь, выбрасывают фонтанирующую струю жидкости с распадом на капли. Высота подброса капель зависит от диаметра газового пузырька. По мере его увеличения размер капель увеличивается. Унос капель зависит в основном от их размера, который определяется не только величиной газовых пузырьков, но и физическими свойствами раствора: поверхностным натяжением, температурой, удельным весом жидкости, ее вязкостью. Величина капельного уноса определяется также и глубиной уровня раствора в ванне. Чем больше глубина, тем меньше вероятность захвата капелек потоком воздуха. Исходя из механизма образования аэрозоля можно сделать вывод, что интенсивность выделения загрязнений мало зависит от температуры (при электролизе) и от перемещения воздуха над раствором, а зависит от его концентрации и интенсивности газовыделений (кинетики химической реакции, силы тока и выхода газа по току), величины поверхности электродов (горизонтальной и вертикальной) [1, 2].

Авторами [3] исследована химическая стабильность кремнефтористых электролитов для рафинирования свинца. Показано, что электролиз увеличивает содержание HF и SiF₄ в воздухе за счет процессов захвата электролита пузырьками газа, а не за счет электрохимического образования. Установлено, что повышение концентрации кремнефтористоводородной кислоты и снижение pH электролита приводит к повышению концентрации фтористого водорода в электролите и испарению фторсодержащих токсичных газов. Согласно сведениям авторов, из электролита рафинирования свинца при температуре 333 К и концентрации кремнефтористоводородной кислоты до 800 г/л испаряется вода.

Основными загрязнителями атмосферного воздуха при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов в электролитах на основе кремнефтористоводородной кислоты являются соединения свинца и фториды (SiF₄, HF). В общем балансе загрязнителей атмосферы газообразные фториды по объему выбросов занимают третье место после соединений серы и азота [4], однако во много раз превосходят их по токсичности [5]. В то же время, в связи с истощением природных источников фторидного сырья, тетрафторид кремния может стать одним из наиболее перспективных альтернативных источников фтора для нужд промышленности [6]. Можно прогнозировать, что ужесточение требований к качеству окружающей среды и расширение сферы практического применения тетрафторида кремния будут оказывать стимулирующее влияние на совершенствование и развитие химических методов утилизации из технологических газов [7]. Однако, в литературе отсутствуют данные о количественном составе выбросов, а также влиянии на него различных факторов (состава электролита, условий проведения электролиза), которые позволили бы провести оценку данного метода переработки аккумуляторов с точки зрения воздействия на окружающую среду, а также подобрать оптимальные условия переработки, позволяющие не только максимально увеличить скорость процесса переработки, но и минимизировать выбросы вредных веществ в окружающую среду, подобрать метод очистки выбросов и их утилизации.

Целью данной работы является изучение количественного состава выбросов при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов. Растворение аккумуляторных пластин и извлече-

ние из них свинца проводилось в электролитах на основе кремнефтористоводородной кислоты, являющейся отходом производства суперфосфатов, что позволяет удешевить процесс переработки.

Измерение объема выбросов проводилось над электрохимической ячейкой объемом 300 мл, катодом в которой служила свинцовая пластина, анодом – фрагменты аккумуляторных пластин. Использовался электролит следующего состава, г/л: кремнефторид свинца – 5-150, свободная кремнефтористоводородная кислота – 25, борная кислота – 5, ПАВ – 0,01 – 10. В качестве поверхностно-активных нами использовались следующие вещества: техническая желатина (в концентрации 0,8 г/л), сульфитно-спиртовая барда (ССБ) (1 г/л), глицерин (1 г/л), неионогенный полиакриламид (ПАА) с низкой степенью анионности АК-618-02 (1 г/л). Такие концентрации ПАВ, как было установлено ранее, являются оптимальными для процесса осаждения свинца на катодах. Ток на ячейку подавался от источника постоянного тока с регулируемым напряжением с диапазоном силы тока 0-1,5 А, напряжения – 0-10 В. Измерение концентрации фторидов над раствором проводилось фотоколориметрическим методом с лантанизаиринкомплексом [8], свинца – фотоколориметрическим методом с сульфарсазеном [9].

В процессе электрохимической переработки аккумуляторных пластин электрохимическим методом в электролитах на основе кремнефтористоводородной кислоты, помимо растворения и выделения свинца, на электродах происходят следующие реакции:

на катоде: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$

на аноде: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Выделяющиеся на поверхности электролита пузырьки газа вызывают выброс в воздух мельчайших капель электролита.

В табл. 1 отражены результаты измерения выбросов фторидов с зеркала электролитов с разным содержанием ионов SiF_6^{2-} в них (т.е. суммарного количества SiF_6^{2-} , полученного при диссоциации кремнефтористоводородной кислоты и ее свинцовой соли, рассчитанного при условии их полной диссоциации) при одинаковой катодной плотности тока, равной 150 A/m^2 . Концентрация свободной кислоты во всех опытах одинаковая, соли свинца – меняется

Таблица 1. Удельные выбросы фторидов с поверхности электролитов при разной концентрации ионов SiF_6^{2-} в них ($i_k = 150 \text{ A/m}^2$)

№ п/п	$C_{\text{SiF}_6^{2-}}$, г/л	$V_{\text{F уд}}$, г/сек на м^2
1	5,4	0,0042
2	6,0	0,0043
3	12,8	0,0046
4	16,7	0,0049
5	19,6	0,0054
6	25,6	0,0055
7	35,8	0,0056

Таблица 1 свидетельствует о том, что повышение концентрации ионов SiF_6^{2-} в электролите вызывает увеличение выбросов фторидов с его поверхности. Однако, данные однофакторного дисперсионного анализа показывают, что влияние концентрации ионов SiF_6^{2-} в электролите на количество выбросов фторидов с площади зеркала электролита незначительно, что, возможно, связано с большой погрешностью методики определения содержания фторидов в воздухе. Максимальное количество выбросов фторидов достигается при концентрации ионов SiF_6^{2-} в электролите 25,6 – 35,8 г/л, однако оно только в 1,3 раза выше минимального количества выбросов, наблюдаемого при концентрации ионов SiF_6^{2-} в электролите 5,4 г/л.

Данные об удельных выбросах фторидов с единицы поверхности электролитов с добавками различных поверхностно-активных веществ при одинаковой катодной плотности тока, равной 150 A/m^2 , представлены в табл. 2.

Таблица 2. Удельные выбросы фторидов с зеркала электролитов без ПАВ и при введении различных ПАВ ($i_k = 150 \text{ A/m}^2$)

№ п/п	наименование ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$, г/л	$V_{\text{уд}}$, г/сек· м^2
1	без ПАВ	–	0,0021
2	ССБ	1,0	0,0055
3	ССБ+этиленгликоль	1,0+1,0	0,0062
4	желатина	0,8	0,0085
5	глицерин	5,0	0,0094
6	ПАА	1,0	0,0100

Из таблицы 2 видно, что выбросы фторидов при одинаковой плотности тока зависят от того, какое вещество добавлено в электролит в качестве поверхностно-активного. Минимальные выбросы от электролита без ПАВ – 0,0021 г/сек·м². Удельные выбросы с поверхности электролита, в состав которого входит ССБ, составляют 0,0055 г/сек·м², т.е. в 2,6 раза выше. Добавление в электролит с ССБ этиленгликоля еще более увеличивает выбросы фторидов – до 0,0062 г/сек·м². При введении в электролит желатины мощность выбросов увеличивается до 0,0085 г/сек·м², т.е. в 4,0 раза. Еще выше удельные выбросы фторидов с поверхности электролита с глицерином в качестве ПАВ (0,0094 г/сек·м²), что в 4,5 раза больше выбросов от электролита без ПАВ. Максимальные выбросы фторидов наблюдаются с поверхности электролита при введении ПАА в концентрации 10 г/л – 0,01 г/сек·м² (в 4,8 раза выше по сравнению с электролитом без ПАВ). Увеличение выбросов фторидов при введении ПАВ можно объяснить тем, что поверхностно-активные вещества стабилизируют и повышают количество выделяющихся пузырьков газа, что приводит к увеличению образования аэрозоля. Это подтверждается тем, что максимальное количество выбросов наблюдается от электролита, содержащего ПАА: известно, что линейные полимеры (ПАА и др.), находящиеся в водных растворах, стабилизируют пену, т.е. газовые пузырьки.

Наблюдается некоторая положительная связь между поверхностным натяжением электролитов и количеством выбросов от них. Снижение поверхностного натяжения раствора облегчает отрыв пузырьков от катода и, следовательно, объем выбросов должен увеличиться [10, 11]. Наименьшие выбросы наблюдаются от электролита, поверхностное натяжение которого минимально, однако последовательность увеличения поверхностного натяжения (ПАА, глицерин, желатина) не совпадает с последовательностью повышения удельных выбросов (желатина, глицерин, ПАА). Следовательно, количество выбросов от зеркала ванны определяется совокупным действием физико-химических свойств электролита: вязкостью и поверхностным натяжением.

В таблице 3 отражены результаты измерений выбросов фторидов с зеркала электролитов при разной катодной плотности тока (электролит с концентрацией соли свинца 100 г/л, кремнефтористоводородной кислоты 25 г/л, ССБ 1 г/л).

Таблица 3. Удельные выбросы фторидов с зеркала электролита при разной катодной плотности тока

№ п/п	i_k , А/м ²	$V_{уд}$, г/сек·м ²
1	150	0,0055
2	300	0,0050
3	425	0,0066
4	600	0,0046

Данные дисперсионного анализа результатов, представленных в таблице 3, свидетельствуют о том, что катодная плотность тока на выбросы фторидов влияния не оказывает. Кроме того, оценка с помощью t-критерия Стьюдента показала, что расхождение средних для доверительной вероятности Р=0,95 не значимо.

На рисунке 1 отображено изменение количества выбросов фторидов с поверхности электролита при электролизе с течением времени при постоянной катодной плотности тока, равной 150 А/м² (электролит с концентрацией соли свинца 100 г/л, кремнефтористоводородной кислоты 25 г/л, ССБ 1 г/л).

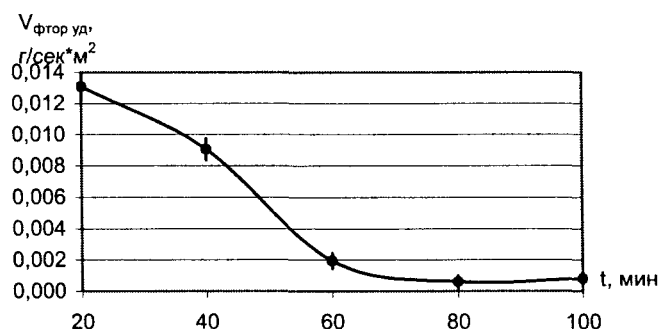


Рис. 1. Зависимость удельных выбросов фторидов от длительности проведения электролиза ($i_k = 150$ А/м²)

Согласно рисунку 1, выбросы фторидов со временем уменьшаются, при этом скорость снижения выбросов различна: в первые 60 мин опыта происходит резкое понижение объема выбросов в 6,8 раза – с 0,013 до 0,0019 г/сек на м² поверхности электролита, эта часть кривой зависимости выбросов от времени отвечает уравнению $y = 0,000004x^2 + 0,00003x + 0,014$ ($R^2 = 1$), в следующие 20 мин выбросы фторидов снижаются еще в 3,2 раза (до 0,0006 г/сек на м²), а затем практически не меняются, вторую часть кривой

можно описать уравнением $y = 0,000002x^2 - 0,0003x + 0,0153$ ($R^2 = 1$).

Установлено, что количество выбросов фторидов зависит от площади анода. При уменьшении площади анода в 1,3 раза выбросы фторидов уменьшаются в 1,66 раза, при уменьшении площади анода в 2 раза – в 20,7 раз.

Анализ проб воздуха над электролитом показал, что количество выбросов соединений свинца с поверхности электролита значительно ниже количества выбросов фторидов (электролит с концентрацией соли свинца 10-150 г/л, кремнефтористоводородной кислоты 25 г/л, ССБ 1 г/л) (рис. 2).

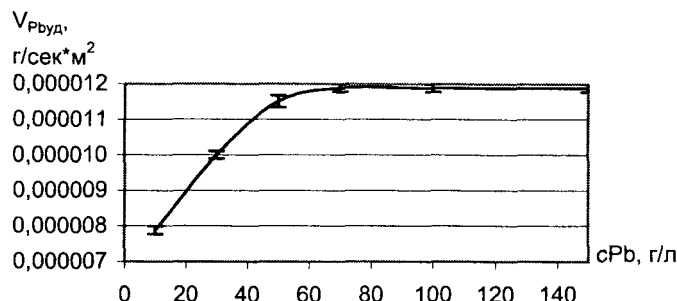


Рис. 2. Зависимость удельных выбросов свинца с поверхности электролита от концентрации свинца в нем ($i_k = 150 \text{ A/м}^2$)

Из рисунка 2 видно, что при увеличении концентрации свинца в электролите с 0 до 70 г/л выбросы свинца с его поверхности также увеличиваются. Дальнейшее повышение концентрации свинца в электролите к росту выбросов свинца не приводит. Зависимость удельных выбросов от концентрации свинца в электролите отвечает полиномиальному уравнению регрессии третьего порядка $y = 5 \cdot 10^{-11}x^3 - 2 \cdot 10^{-8}x^2 + 2 \cdot 10^{-7}x + 6 \cdot 10^{-6}$ ($R^2 = 0,9978$). Максимальное количество выбросов наблюдается с поверхности электролита с содержанием свинца 70-150 г/л – 0,0000119 г/сек*м².

Исследования показали, что с течением времени в процессе электролиза происходит постепенное снижение выбросов свинца с поверхности электролита (электролит с концентрацией соли свинца 100 г/л, кремнефтористоводородной кислоты 25 г/л, ССБ 1 г/л) (рис. 3).

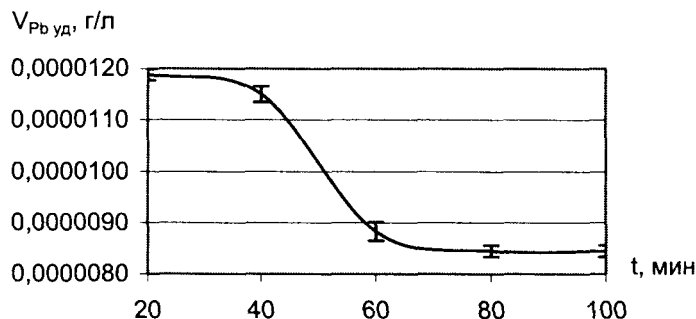


Рис. 3. Зависимость удельных выбросов свинца от длительности проведения эксперимента

Рисунок 3 свидетельствует о том, что в первые 40 мин опыта выбросы свинца с поверхности электролита остаются на уровне 0,0000119-0,0000115 г/сек на м². В следующие 20 мин количество выбросов свинца уменьшается в 1,3 раза (до 0,0000088 г/сек на м²), а затем практически не меняется. Зависимость удельных выбросов свинца от длительности проведения эксперимента можно выразить уравнением: $y = 3 \cdot 10^{-11}x^3 - 4 \cdot 10^{-9}x^2 + 1 \cdot 10^{-7}x + 1 \cdot 10^{-5}$ ($R^2 = 0,9492$).

Эксперименты по улавливанию выбросов фторидов показали, что эффективность мокрой очистки выбросов водой составляет 67-87 %. Поглощение фторидов 15-20 %-ными растворами кремнефтористоводородной кислоты дает сходные результаты. Увеличение концентрации кислоты до 60-70 % к повышению степени очистки не приводит, однако способствует более быстрой коррозии оборудования.

ВЫВОДЫ:

1. Проведено исследование количества выбросов фторидов и свинца с поверхности электролитов на основе кремнефтористоводородной кислоты при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов в зависимости от различных факторов: концентрации кремнефтористоводородной кислоты, свинца, ПАВ в электролите, длительности электролиза, катодной плотности тока, площади анода;

2. Установлено, что концентрация кремнефтористоводородной кислоты и катодная плотность тока не оказывают значимого влияния на количество фторидов, выделяющихся с поверхности электролита;
3. Введение ПАВ повышает выбросы фторидов, при этом количество их зависит от вязкости электролита;
4. С увеличением длительности электролиза количество выбросов фторидов снижается;
5. Выявлено, что выбросы свинца не зависят от катодной плотности тока;
6. Повышение концентрации свинца приводит к резкому росту выбросов свинца в диапазоне концентраций 10-70 г/л;
7. Увеличение времени проведения электролиза приводит к уменьшению выбросов свинца с поверхности электролита;
8. Полученные сведения о количестве выбросов вредных веществ при переработке свинцово-кислотных аккумуляторов электрохимическим методом могут быть использованы для оценки воздействия производства по электрохимической переработке аккумуляторов на окружающую среду, эффективности внедрения электрохимических методов переработки вместо пирометаллургических, а также подбора методов очистки выбросов и оборудования для этих целей.

Дальнейшие исследования в данном направлении помогут подобрать условия электрохимической переработки аккумуляторов, оптимальные не только с точки зрения скорости проведения процесса переработки, но и с экологической точки зрения.

РЕЗЮМЕ

Вивчено вплив різних факторів (щільності струму, складу електроліту, тривалості проведення електролізу) на кількість викидів фторидів та свинцю при електрохімічній переробки свинцево-кислотних акумуляторів в електролітах на основі кремнефтористоводневої кислоти. Встановлено, що введення в електроліт поверхнево-активних речовин приводить до збільшення кількості викидів фторидів з його поверхні. Збільшення концентрації свинцю у електроліті веде до різкого росту викидів свинцю у діапазоні концентрацій 10-70 г/л. Збільшення тривалості електролізу викликає зменшення викидів свинцю та фторидів.

SUMMARY

It was studied the influence of different factors (current density, electrolyte composition, electrolysis duration) on amount of fluoride and lead emissions by electrochemical lead-acid batteries processing in electrolytes on base of silicon-fluorinehydrogen acid. It is installed that the introduction to electrolyte of surfactants brings to increase an amount of fluoride emissions from its surface. Increasing to lead concentration in electrolyte leads to sharp growing lead emissions within the range of concentration 10-70 gr/l. Increasing to electrolysis duration causes the reduction of lead and fluoride emissions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бартфай Б.С. Справочник гальваностега. – М.: МАШГИЗ, 1960 – 396 с.
2. Мягков Б.И., Каменщиков И.Г. Резник Ф.Б. Очистка вентвоздуха гальванических ванн. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1978. – 48 с.
3. Bombach Hartmut, Heit Klaus. Korb Jürgen, Lange Heinz- Jürgen. Untersuchungen zur chemischen Stabilität kiesel-fluorwasserstoffhaltiger Bluelektrolyte // New Hutte. – 1986. – 31. – № 9. – С. 347-351.
4. Дубкова Е.Б., Кузнецов В.А., Зайцев В.А. Переработка H_2SiF_6 – основа предотвращения загрязнения окружающей среды соединениями фтора // Хим. промышленность. – 1993. – № 11. – С. 565-569.
5. Румянцев Г.И., Новиков С.М., Левченко Н.И. Экспериментальное изучение токсических свойств тетрафторида кремния // Гигиена и санитария. – 1991. – № 5. – С. 31-33.
6. Исигава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение: Пер. с яп. – М.: Мир, 1982. – 280 с.
7. Гельмбольдт В.О., Эннан А.А. Тетрафторид кремния: Перспективы переработки и использования в качестве химического реагента (Обзор) // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 2. – С.28-34.
8. Совещание руководителей водохозяйственных органов стран-членов СЭВ: Унифицированные методы исследования качества воды / Методы химического анализа. – 3-е изд., доп. – М.: Книжная Палата, 1977. – 827 с.
9. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле. – М.: М.П.Рарог, 1992. – 85 с.
10. Шварц А., Дерри Дж. Поверхностно-активные вещества: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1953. – 544 с.
11. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. – Санкт-Петербург.: Профессия, 2005. – 239 с.

Надійшла до редакції 06.04.2004 р.

УДК 577.4:543.064

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРА НА ПРОЦЕСС ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С
ПРОИЗВОДНЫМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ***Т.В. Петренко*, Т.А. Сморгжевская, А.Б. Ступин***Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка*

В связи с высокой токсичностью и многочисленностью путей попадания тяжелых металлов в среду обитания проблема локализации их путем связывания в малорастворимые соединения приобретает особую актуальность [1,2]. В качестве высокореакционноспособных многофункциональных реагентов весьма перспективными представляются водорастворимые полимеры. Типичными представителями таких соединений являются высокомолекулярный полиакриламид, как гомополимер, так и частично гидролизованный – сополимер с акриловой кислотой, а также полиэтиленоксид. Благодаря содержанию в своей структуре способных к ионизации функциональных групп, а также электроноизбыточных центров эти соединения должны вступать в реакции с электронодефицитными катионами металлов, образуя либо продукты обменных реакций, либо комплексные соединения.

Все три названные полимера имеют разную природу – если частично гидролизованный полиакриламид является полиэлектролитом и может с успехом участвовать в обменных процессах с катионами металлов, то гомополимер, так же как и полиэтиленоксид, имеют лишь электронодонорные центры, способные к комплексообразованию которое не следует исключать как альтернативный процесс и в случае гидролизованного полиакриламида [3]. Детальное исследование реакционной способности разных по природе полимеров по отношению к катионам металлов даст информацию о механизмах взаимодействия, поможет выбрать наиболее реакционноспособный реагент и оптимальные условия осаждения.

В связи с этим нами была поставлена цель изучить влияние структуры водорастворимого полимера на процессы осаждения из водных растворов катионов металлов, определить механизм взаимодействия, выбрать оптимальный реагент, способный количественно связывать катион металла в практически нерастворимый конечный продукт, оценить возможность повторного использования образующегося шлама в качестве рудного сырья.

Для сравнения характера взаимодействия различных по своей природе высокомолекулярных соединений с катионами металлов нами были выбраны два разных по структуре полимера: полиакриламид – гомополимер марки ЛОЗ-103 с молекулярной массой $6,2 \cdot 10^6$ и полиэтиленоксид марки WSR-301 с молекулярной массой 10^6 . Эти полимеры имеют достаточно высокую молекулярную массу, близкую по значению друг к другу, чтобы различие в ней не сказывалось на характере взаимодействия реагента и субстрата, искажая картину. Наряду с этим химическая природа макромолекул совершенно различна – полиакриламид имеет несколько функциональных центров: электроноизбыточный атом кислорода карбонильной группы и амидный атом азота, электронодефицитный α -атом углерода, протоны амидной группировки, проявляющие определенную подвижность, хотя и весьма слабую. Полиэтиленоксид имеет же всего лишь один функциональный центр – атом кислорода эфирного типа, имеющий избыточную электронную плотность.

Следует отметить, что хотя эти оба полимера не являются классическими полиэлектролитами, т.е. не имеют в своей структуре способных к диссоциации функциональных групп, они все же проявляют свойства полиэлектролитов. На донорных атомах фрагментов полимерной цепи локализован частичный отрицательный заряд, поэтому эти макромолекулы можно рассматривать как полиэлектролиты, отличительными особенностями которых являются наличие полимерной цепи и электростатических зарядов.

Такое различие в химической природе полимерных молекул позволит сделать в результате исследований выводы о разных типах взаимодействий между соединениями металлов и функциональными группами реагента, выбрать наиболее подходящий реагент для каждого отдельного случая.

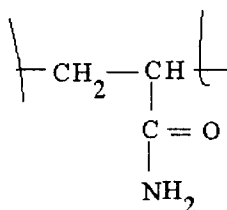
Среди обширной группы тяжелых металлов довольно богатой реакционной способностью обладает цинк, кроме того, цинк практически всегда содержится в сточных водах цехов гальванопокрытий – наиболее массированных поставщиков тяжелых металлов в поверхностные воды, его очень трудно осадить из растворов из-за амфотерного характера солей и подбор подходящего реагента, количественного связывающего производные цинка, представляется очень актуальным как с теоретической, так и с практической точек зрения. Поэтому при изучении поведения в реакциях осаждения катионов металлов из растворов полимеров мы остановились именно на цинке.

Если при взаимодействии гидролизованного полиакриламида с катионами тяжелых металлов основной механизма являлась обменная реакция между атомом водорода кислых карбоксильных групп и катионом металла соли, приводящая к образованию нерастворимых полиакрилатов тяжелых металлов, как

нами было показано ранее [4], то при использовании в качестве реагентов негидролизованного полиакриламида и полиэтиленоксида такая возможность исключается.

Негидролизированный полиакриламид содержит в своей структуре амидные группировки, атом азота в которых имеет одну неподеленную свободную электронную пару, а атом кислорода карбонильной группы – две. Это делает возможным участие амидного фрагмента в качестве лиганда в донорно-акцепторных взаимодействиях, и, следовательно, открывает возможность использования его в качестве реагента для осаждения ионов металлов из растворов:

□ Нами проведено изучение процесса осаждения катионов цинка из растворов с концентрацией 0,5 г/л в пересчете на металл с помощью водного раствора негидролизованного полиакриламида с концентрацией 0,1%. Однако оказалось, что полиакриламид «ЛОЗ-103» не взаимодействует с катионами цинка с образованием нерастворимых комплексных соединений. Амидная группировка по многочисленным экспериментальным свидетельствам проявляет крайне слабые основные свойства из-за сопряжения электронной пары атома азота с карбонильной группой. Поэтому электронные пары как атома азота, так и атома кислорода втянуты в системы сопряжения и проявляют крайне низкую активность в донорно-акцепторных взаимодействиях.



Очевидно, электронная плотность на амидном азоте недостаточно высока для того, чтобы хелатировать электронодефицитные ионы металла с количественным образованием нерастворимых комплексных соединений. Однако наличие хотя и невысокой, но все же избыточной электронной плотности на атоме азота амидного фрагмента (основные свойства карбонильной группы не обсуждаем, поскольку ее крайне низкая основность известна) позволяет предположить образование в растворах донорно-акцепторных взаимодействий, хотя и довольно слабых.

Для подтверждения предположения об образовании комплексов между ионом цинка и амидными фрагментами мы сняли УФ спектры реакционной смеси субстрат:реагент (1:1 с концентрациями 0,005%) при компенсации раствором хлорида цинка той же концентрации наряду с УФ спектром водного раствора самого полиакриламида. УФ спектры приведены на рис. 1.

□

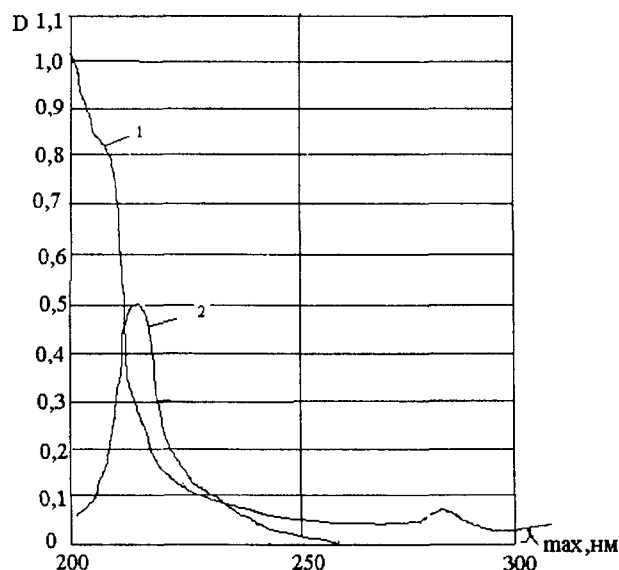
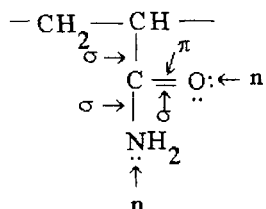


Рис. 1. УФ спектры: 1 – негидролизованного полиакриламида; реакционной смеси негидролизованного полиакриламида:хлорид цинка 1:1

Для УФ спектра негидролизованного полиакриламида наиболее характерно поглощение, соответствующее переходу $n \rightarrow \pi^*$. Этой полосе обычно соответствует наименьшая энергия, поэтому она является наиболее длинноволновой (292 нм), она очень слабоинтенсивная:

Для NH_2 группы характерен $n \rightarrow \sigma^*$ переход – полоса поглощения при 217 нм с довольно слабой интенсивностью. Самой характерной полосой поглощения в УФ спектре соединения является коротковолновая полоса, соответствующая $n \rightarrow \sigma^*$ переходам электронов карбонильной группы при 190,5 нм, обладающая очень высокой интенсивностью.

□



При переходе к реакционной смеси водных растворов полиакриламида и хлорида цинка характер УФ спектра резко изменяется. В нем присутствует полоса поглощения в области 221нм, характеризующая появление в растворе нового соединения, эта полоса значительно менее интенсивна и размыта по сравнению с исходным спектром, что также свидетельствует о связанном характере карбонильной группы. Очевидно, комплексобразование между негидролизованным полиакриламидом и катионом металла носит равновесный характер и недостаточно сильно, чтобы вызвать коагуляцию.

Мы предположили, что в щелочном растворе это взаимодействие окажется возможным по двум причинам:

- из-за процессов гидролиза полиакриламида, протекающих в щелочной среде, в результате которых взаимодействие сведется к описанному в предыдущем разделе;
- из-за осаждения гидроксида цинка в щелочной среде и действия полиакриламида как флокулянта.

Нами проведен выбор оптимальных условий осаждения катионов цинка из растворов с помощью негидролизованного полиакриламида в присутствии гидроксида аммония при pH 8...9. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1. Данные по осаждению катионов цинка из раствора хлорида цинка с помощью негидролизованного полиакриламида с добавкой NH_4OH до pH 8...9

Объемы контактирующих растворов		Соотношение масс субстрат: реагент, г:г	Остаточное содержание Zn^{2+} в маточнике, мг/л	Степень извлечения цинка, %
субстрат, С=0,5 г/л	реагент, С=0,1%			
10	0,05	1:0,01	26,00	94,80
10	0,1	1:0,02	25,20	94,96
10	0,6	1:0,12	16,85	96,63
10	1,0	1:0,20	13,65	97,27
10	1,3	1:0,26	14,10	97,18
10	1,5	1:0,30	15,00	97,00

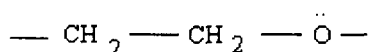
Судя по приведенным данным процесс осаждения значительно менее эффективен по сравнению с использованием гидролизованного полиакриламида [4].

Скорее всего, механизм взаимодействия сводится к первоначальному гидролизу части амидных групп до карбоксильных с образованием полиакрилатов аммония, которые и связывают катионы цинка по обычной схеме обменных реакций. Образование гидроксида цинка при взаимодействии цинка со щелочным реагентом маловероятно, поскольку, судя по значению pH 8...9, концентрация гидроксил-ионов в растворе недостаточна для осуществления этой реакции, хотя какая-то часть цинка может связаться со свободными гидроксил-ионами, давая гидроксид цинка, и оба упомянутых процесса способны сосуществовать одновременно.

Следует отметить, что вышеприведенное взаимодействие имеет более теоретический, нежели практический интерес, поскольку негидролизированный полиакриламид значительно дороже и труднодоступнее по сравнению с гидролизированным, кроме того, в водных растворах его протекают процессы гидролиза, в конечном итоге сводящие процесс к обычной обменной реакции.

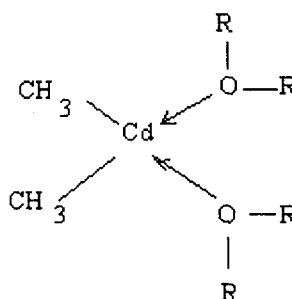
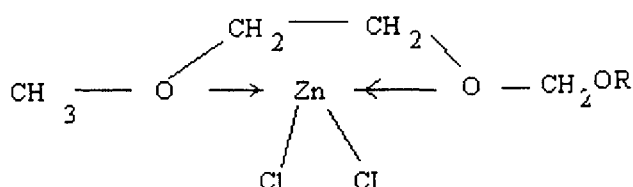
Учитывая слабую основность амидного фрагмента негидролизованного полиакриламида для дальнейшего исследования нами был выбран образец высокомолекулярного полиэтиленоксида. Полиэтиленоксид относится к классу простых эфиров:

□ Атом кислорода элементарного звена полиэтиленоксида имеет две свободные неподеленные



электронные пары. Электронная плотность, сосредоточенная на атоме кислорода, еще более увеличивается за счет донорных эффектов двух соседних метиленовых групп. Главной особенностью химии эфиров является их способность действовать в качестве оснований и образовывать координационные комплексы с самыми разнообразными кислотами [5]. При таком взаимодействии участвует одна или обе неподеленные пары электронов атома кислорода. поэтому эфиры классифицируются как *n*-доноры. Степень переноса заряда и прочность комплекса варьируются в широких пределах, причем эти вариации могут использоваться в качестве основы для классификации комплексов на «сильные» и «слабые». «Сильные» комплексы в основном электронном состоянии содержат донорную ковалентную связь между эфирным атомом кислорода и молекулой акцептора. В «слабых» комплексах взаимодействие между донорной молекулой эфира и молекулой акцептора недостаточно сильно для образования стабильного комплекса, который можно было бы выделить, однако образование таких комплексов может проявляться в поглощении электромагнитного излучения в таких областях, где не поглощают ни донор, ни акцептор. В литературе имеются сообщения о ряде случаев сольватации катионов щелочных металлов, в частности, самых маленьких ионов лития и натрия, реагенты Гриньяра, широко используемые в синтетических процессах, являются комплексами эфиров и щелочноземельных металлов [6]. Можно привести еще ряд примеров по образованию комплексов простых эфиров с элементами III и IV групп.

Несмотря на широко распространенное убеждение, что эфиры, являющиеся относительно слабыми основаниями, проявляют слабую координационную способность по отношению к производным переходных металлов, получено большое количество эфирных комплексов этого класса, главным образом, с циклическими эфирами [7]. Хорошо известны эфирные комплексы цинка и кадмия:



В полиэтиленоксиде присутствие 1,4- диоксогрупп с их склонностью к гош-конформации означает, что эти цепи предрасположены к складыванию, в результате чего некоторые атомы кислорода одновременно могут занимать положения, необходимые для хелатирования катионов.

Действительно, при исследовании УФ спектров смеси водных растворов полиэтиленоксида и хлорида цинка наблюдается весьма интенсивная полоса поглощения при 236нм (рис. 3), так называемая полоса переноса заряда. Сам полиэтиленоксид в ближнем ультрафиолете прозрачен. в кювету сравнения был помещен соответствующий водный раствор хлорида цинка, таким образом компенсируя поглощение этого индивидуального вещества в реакционной смеси. Поэтому наличие максимума поглощения при 236нм позволяет сделать вывод о комплексобразовании и оценить прочность комплекса. Чем выше донорная способность эвира, тем в более длинноволновой области расположена полоса переноса заряда.

Действительно, используемый нами модельный раствор хлорида цинка легко взаимодействует с водным раствором полиэтиленоксида, образуя нерастворимое соединение, где ионы цинка связаны донорно-акцепторной связью с атомами кислорода полиэфирной цепи. Двухвалентные катионы цинка участвуют в реакциях, обслуживая обе свободные электронные пары эфирного кислорода одной макромолекулярной цепи или разных макромолекул. сшивая и уплотняя макромолекулярную упаковку, тем самым улучшая выпадение осадка.

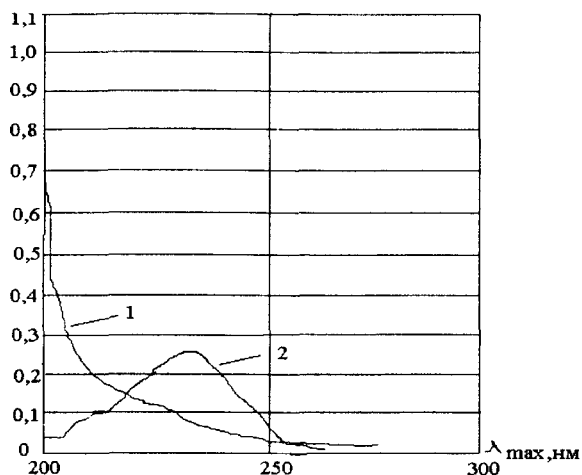
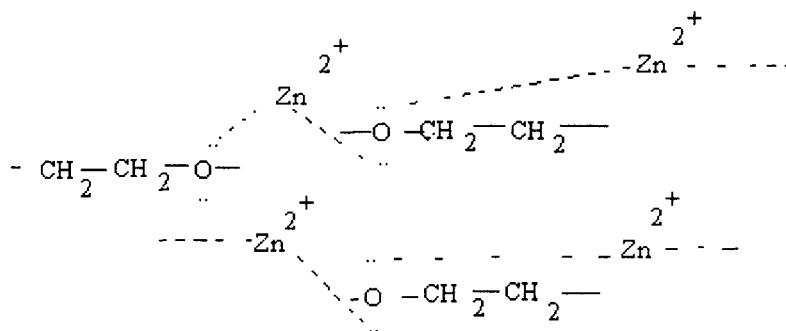


Рис. 4. УФ спектры: 1 – водного раствора полиэтиленоксида;
2 – реакционной смеси водных растворов полиэтиленоксид:хлорид цинка



В табл. 2 приведены зависимости остаточной концентрации катионов цинка в маточном растворе от количества добавляемого реагента. Эти данные позволяют убедиться в том, что степень извлечения цинка из водных растворов весьма высока, она значительно выше, чем в случае использования как негидролизованного, так и гидролизованного полиакриламида, в то время как цинк наиболее трудно из большинства тяжелых металлов извлекается из водных растворов из-за своих амфотерных свойств и хорошей растворимости практически всех его солей. По всей вероятности, полиэтиленоксид является тем селективным реагентом, который может быть применен для очистки цинксодержащих гальванических и других промстоков. Наименьшая остаточная концентрация цинка в маточнике достигает немного выше 3 мг/л. Этого, конечно, недостаточно, учитывая, что ПДК_{Zn} для воды питьевого и рекреационного назначения равна 0,1 мг/л, но вполне достаточно для сброса вод в городскую канализационную сеть и для предварительной довольно хорошей очистки промстоков.

Таблица 2. Данные по осаждению катионов цинка из раствора хлорида цинка с помощью полиэтиленоксида

Объемы контактирующих растворов, мл		Соотношение масс субстрат: реагент, г:г	Остаточное содержание Zn^{2+} в водном растворе, мг/л	Степень извлечения цинка, %	Остаточное содержание Cl^- в водном растворе, мг/л	Степень извлечения Cl^- , %
субстрат, содерж. $Zn^{2+}=0,5$ г/л; содерж. Cl^- =0,55 г/л	реагент, с=0,1%					
10	0,05	1:0,01	13,25	97,35	18,28	96,6
10	0,1	1:0,02	9,75	98,05	12,75	97,7
10	0,6	1:0,12	6,20	98,76	7,86	98,2
10	1,0	1:0,20	3,35	99,33	4,25	99,2
10	1,3	1:0,26	3,60	99,28	4,35	99,1
10	1,5	1:0,30	3,95	99,21	4,98	98,8

Самым ценным в описанном случае является тот факт, что единственный из группы изученных нами высокомолекулярных веществ полиэтиленоксид извлекает катион металла из раствора без обмен-

ных процессов, т.е. в раствор не поступают продукты обменных реакций, как в случае с гидролизированным поликриламидом, когда в раствор выбрасываются катионы натрия или аммония вместе с противоионом соли тяжелого металла, загрязняющие воду, хотя и несравнимо менее токсичными, но все же посторонними веществами. Полиэтиленоксид же увлекает в осадок всю соль цинка вместе с ее противоионом, оставляя чистую воду. Об этом свидетельствует анализ маточника на хлориды, данные которого также приведены в табл. 2.

Расчет молярных соотношений субстрат:реагент в водном растворе, данные которого приведены в табл. 3, показывает, что осаждение цинка из водных растворов хлорида цинка происходит не в эквивалентных соотношениях – реагента для осуществления процесса в оптимальном варианте необходимо значительно меньшее молярное количество по сравнению с субстратом.

Таблица 3. Данные о молярном соотношении субстрат: реагент при взаимодействии полиэтиленоксида с хлоридом цинка

К-во г-экв Zn^{2+} в 10 мл раствора	К-во г-моль полимера для осаждения $\cdot 10^{-6}$	Молярное соотношение субстрат:реагент	Степень извлечения Zn^{2+}
$77 \cdot 10^{-6}$	1,15	1:0,0149	97,35
	2,30	1:0,0299	98,05
	13,80	1:0,1792	98,76
	23,00	1:0,2987	99,33
	29,90	1:0,3883	99,28
	34,50	1:0,4481	99,21

Хотя полиэтиленоксид не является электролитом, но, связав катионы цинка донорно-акцепторной связью со своими эфирными атомами кислорода, он приобретает все свойства полиэлектролита и в растворах образует мицеллярные структуры. Мицеллярное структурообразование и является причиной количественного увлечения соли цинка в осадок.

Таким образом, при использовании высокомолекулярного полиэтиленоксида достигаются довольно хорошие результаты по извлечению катионов цинка из водных растворов. что можно с успехом применять для очистки сточных вод гальванощеков.

РЕЗЮМЕ

Встановлено, що взаємодія високомолекулярних водорозчинних полімерів з солями важких металів на прикладі цинку, здійснюється за різними механізмами залежно від природи полімеру. Для висадження катіонів цинку з розчинів найбільш ефективний поліетиленоксид, який утворює донорно-акцепторні комплекси з субстратом.

SUMMARY

It is determined that interrelationship of high-molecular water soluble polymers with heavy metal salts on the example of zink occurs according to different mechanisms depending on polymer character. Polyethylene oxide, forming donor acceptive complexes with the substrate is most efficient for settling zink cations out of solutions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аксенов В.И. Замкнутые системы водного хозяйства металлургических предприятий. – М.: Металлург, 1991. – 124 с.
2. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – С.25.
3. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.
4. Петренко Т.В., Смержевская Т.А., Ступин А.Б. Исследование взаимодействия водорастворимых полимеров с производными тяжелых металлов // Вісник Донецького університету. – Серія А: Природничі науки. – 2005. – №1. – Ч.2. – С.340-346.
5. Петренко В.В., Шилин С.А., Шарм Арун Радж, Погребняк В.Г. Підготовка води у процесах охолодження технологічного устаткування // Обладнання та технології харчових виробництв: Зб. наукових праць.-Донецьк:ДодУЕТ. – 2000. – Вип. 4. – С.27-32.
6. Петренко Т.В., Смержевская Т.А., Погребняк В.Г. Исследование осаждения из растворов катионов металлов с помощью водорастворимых полимеров// Тез. докл. Международной науч.-техн. конф. «Ресурсосбережение и экология промышленного региона». -1995.-С.27.

Надійшла до редакції 30.06.2005 р.

УДК 613.15

БІОЛОГІЧНИЙ РИЗИК: ФОРМУВАННЯ, ОСЕРЕДКИ, ОЦІНКА

О.Л. Метлова

Території з високою щільністю підприємств (наприклад, у Донецькій області (ДО)) являють собою усталені техногенні системи (ТС), які утворюють стійке регіональне поле забруднення високого екологічного ризику. Техногенний тиск (ТТ) помітно погіршує стан штучних лісових масивів поблизу промислових агломерацій і в цілому, а саме, прискорює процеси деградації фітоценозів [1,2]. Значення рослин у забезпеченні екологічного балансу території неможливо переоцінити, крім того, зміни та обмеження у рослинному світі ТС викликають зменшення усього біорізномовиду, обмежує якісне задоволення біологічних та психологічних потреб людей.

Ціллю роботи є виділення ризику від ТТ біологічним системам, як основи життєзабезпечення на промислових територіях, визначення умов формування його осередків та критеріїв оцінки на прикладі ДО.

Обставини формування біологічних ризиків. Функціонування промисловості на обмежених територіях – нарощування виробничих потужностей, реструктуризація, закриття видобувних виробництв тощо – призводить до утворення та злиття локальних емісійних зон. Комплексний, тривалий і безперервний вплив ТС на БО території області відбувається через систематичне забруднення атмосфери, води та ґрунту, а факторами ризику виступають речовий склад викидів, скидів, відходів, природні та фонові показники та їх сполучення. Емісії промислових виробництв впливають на біологічні об'єкти (БО) протягом всього онтогенезу, що призводить до пригнічення життєдіяльності, деградації або припинення функцій. Аналіз та оцінку поточного ТТ на територію ДО виконано за даними 2000-2004рр. [3 -5].

Швидкодійним ушкоджуючим фактором для БО є забруднення атмосфери. Воно має декілька аспектів, які визначають напрям та глибину порушення функцій: а) зміна хімічного складу; б) зміни фізико-хімічних властивостей, що призводять до парникового ефекту, руйнації озонового шару, температури, вологості, кислих дощів.

Поточне навантаження на атмосферу від стаціонарних джерел ДО складає 1598,3 тис.т. Об'єктами ушкодження від цього є: а) різноманітність природного середовища, сільськогосподарське виробництво (захворюваність окремих видів флори та фауни, зменшення біорізномовиду, зниження урожайності, екологічно брудна продукція тощо); б) населення (захворювання органів дихання, кровообігу, злоякісні новоутворення, передчасна смертність).

У локальних масштабах [6-8] склад повітря лімітує виживання багатьох видів рослин. Різні за хімічним складом емісії промислових виробництв і вихлопні гази автотранспорту викликають схожі симптоми ушкодження рослин. У той же час у численних лабораторних дослідках з індивідуальної обробки рослин токсичними газами, парами органіки, важкими металами досить однозначно показана специфічність їхньої дії на окремі ланки обміну речовин [6]. Вірогідно, що у ТС спостерігаються наслідки кумулятивного техногенного впливу, а їх важкість визначається токсичністю забруднення та індивідуальними властивостями БО. Тому критеріями оцінки стану атмосфери ДО стали: а) токсичність речовин у викидах (K_r); б) емісійне навантаження (Е), кг викидів/особу (табл.1).

Таблиця 1. Дані питомого навантаження від викидів в атмосферу

	2000р.	2001р.	2002р.	2003р.	2004р.
Викиди в атмосферу ДО від стаціонарних джерел забруднення, тис.т	1590	1588,7	1580,7	1576,8	1598,3
Емісійне навантаження (Е), кг/особу	338,23	337,96	336,26	335,43	340,00
На квадратний кілометр, т	59,99	59,94	59,64	59,49	60,30

Таблиця 2. Ранжування територій за емісійним навантаженням (Е)

Група I	Група II	Група III	Група IV
Райони ДО			
2 000-1 000 кг/особу	100-999 кг/особу	10-99 кг/особу	1-9 кг/особу.
Старобешівський	Красноармійський	Волноваський	Великоновосілівський
Слов'янський	Олександрівський	Тельманівський	Добропільський
Мар'їнський	Шахтарський	Новоазовський	Костянтинівський
	Амвросіївський	Володарський	
		Першотравневий	
		Артемівський	
		Ясинуватський	

Міста районного значення ДО			
> 1 000 кг/особу	1 000-500 кг/особу	500-100 кг/особу	100-10 кг/особу
Вугледар	Авдіївка	Красноармійськ	Торез
Дебальцеве	Маріуполь	Кіровське	Краматорськ
Жданівка	Добропілля	Харцизьк	<i>Красний Лиман</i>
	Димитров	Докучаєвськ	Ясинувата
	Єнакієве	Макіївка	Дружківка
		Дзержинськ	Артемівськ
		Донецьк	Костянтинівка
		Новоградівка	Слов'янськ
		Сніжне	
		Селидове	
		Горлівка	
		Шахтарськ	

Таблиця 3. Ранжування територій за показником K_t

Група I	Група II	Група III	Група IV
Райони ДО			
> 10 000	5 000 – 10 000	100 – 1 000	< 100
Амвросіївський	Волноваський	Тельманівський	Костянтинівський
Мар'їнський	Слов'янський	Артемівський	
Старобешівський	<i>Шахтарський</i>	Першотравневий	
<i>Олександрівський</i>	Великоновосілівський	Володарський	
	<i>Ясинуватський</i>	Новоазовський	
	Красноармійський		
	Добропільський		
Міста районного значення ДО			
30 000 – 11 000	11 000 – 10 000	10 000 – 5 000	5 000 – 1 000
Макіївка	Кіровське	Костянтинівка	Дзержинськ
Авдіївка	Жданівка	Торез	Дружківка
Єнакієве	Горлівка	Красний Лиман	Докучаєвськ
Добропілля	Маріуполь	Дебальцеве	Вугледар
Донецьк		Селидове	
Артемівськ		Шахтарськ	
Харцизьк		Слов'янськ	
Краматорськ		Сніжне	
Красноармійськ		Новоградівка	
Ясинувата			
Димитров			

Найбільш забруднені території: 17% районів і 13% досліджуваних міст ДО характеризуються $E \geq 1000$ кг/особу, 22% районів і 78% міст K_t викидів ≥ 10000 .

Починаючи з 2004р. на території області ведеться спостереження за емісією парникових газів (ПГ). Загальний обсяг їх надходження складає 36,38млн.т. Основна частина викидів діоксид вуглецю (CO_2) – 98,7%, близько 1% – метан (CH_4) і 0,005% – оксид азоту (N_2O). Ранжування міст і районів показало найбільшу емісію ПГ у м.Донецьк і Маріуполь, де одночасно спостерігаються максимальні величини емісії CO_2 (більше 1млн.т/рік), CH_4 (більше 10тис.т) та N_2O (більше 100т).

Підготовка України до реалізації Кіотського протоколу [9] щодо забруднення ПР матиме вплив і на БО. Систематизовані дані з цього приводу наведено у табл. 4-6.

Таблиця 4. Дані розпізнавання за параметрами емісії CO₂

МІСТА			
>1 000 000 т	100 000- 1 000 000 т	10 000 – 100 000 т	<10 000 т
Маріуполь	Добропілля	Костянтинівка	Дружківка
Донецьк	Докучаєвськ	Жданівка	Новгородівка
Горлівка	Єнакієве	Дзержинськ	
Авдіївка	Шахтарськ	Торез	
Макіївка	Харцизьк	Кіровське	
Краматорськ	Димитров	Ясинувата	
		Артемівськ	
		Дебальцеве	
		Сніжне	
		Красний Лиман	
		Слов'янськ	
		Красноармійськ	
		Селидове	
РАЙОНИ			
1 000 000- 100 000 т	100 000- 10 000 т	10 000 – 1 000 т	<1 000 т
Старобешівський р-н	Волновахський р-н	Новоазовський р-н	Костянтинівський р-н
Слов'янський р-н	Олександрівський р-н	Артемівський р-н	Тельманівський р-н
	Ясинуватський р-н	Мар'їнський р-н	Володарський р-н
		Шахтарський р-н	Красноармійський р-н
		Амвросіївський р-н	Великоновосілівський р-н
		Першотравневий р-н	

Таблиця 5. Дані розпізнавання за параметрами емісії CH₄

МІСТА			
>10 000 т	10 000 – 100 т	100 – 10 т	<10 т
Донецьк	Шахтарськ	Слов'янськ	Докучаєвськ
Макіївка	Ясинувата	Селидове	Костянтинівка
Красноармійськ	Торез		Артемівськ
Добропілля	Краматорськ		Дружківка
Харцизьк	Маріуполь		Красний Лиман
Горлівка			Дебальцеве
Єнакієве			Авдіївка
Димитров			Новгородівка
Жданівка			Сніжне
Дзержинськ			
Кіровське			
РАЙОНИ			
>10 000 т	10 000 – 100 т	100 – 10 т	<10 т
Красноармійський	Амвросіївський	Артемівський	Ясинуватський
	Шахтарський	Старобешівський	Олександрівський
	Новоазовський		Мар'їнський
	Володарський		Великоновосілівський
	Першотравневий		Костянтинівський
	Тельманівський		Слов'янський
	Волновахський		

Таблиця 6. Дані розпізнавання за параметрами емісії N₂O

МІСТА			
>100 т	100- 10 т	10 – 1 т	<1 т

Донецьк	Новоградівка	Костянтинівка	Авдіївка
Красноармійськ	Кіровське	Краматорськ	
Слов'янськ	Добропілля	Єнакієве	
Маріуполь	Дружківка	Селидове	
	Дебальцеве	Красний Лиман	
	Докучаєвськ	Шахтарськ	
	Сніжне	Жданівка	
	Горлівка	Димитров	
	Ясинувата	Макіївка	
	Торез		
	Артемівськ		
	Дзержинськ		
	Харцизьк		
РАЙОНИ			
>100 т	100- 10 т	10 – 1 т	<1 т
	Мар'їнський	Слов'янський	Тельманівський
	Володарський	Ясинуватський	Старобешівський
	Артемівський	Красноармійський	Шахтарський
	Волновахський	Великоновосілівський	Першотравневий
	Амвросіївський	Олександрівський	Новоазовський
			Костянтинівський

Вирішального значення для БО має стан водних об'єктів. Водні ресурси області формуються з 246 середніх річок, 154 водосховищ, які знаходяться під стійким антропогенним пресом: стоки кар'єрних і шахтних вод, промислових підприємств, сільського і комунального господарства; забруднення атмосфери; складання відходів, відстійники, терикони та ін. Критичну санітарно-епідеміологічну ситуацію створює перевищення обсягів забруднених вод над нормативно очищеними, а також тенденція скиду стічних вод без очистки (діаграма 1). Більшість річок ДО віднесені до категорії забруднених і надзвичайно забруднених (табл.7.). За найбільш токсичною речовиною – азотом нитритним – річки поділяються :

I група (критична: перевищення ГДК > 20 разів) – р.Кринка (с.Новоселівка);

II група (перевищення ГДК від 10 до 20 разів) – р.Кальчик (м.Маріуполь), р.Булавин (м.Єнакієве), р. Кальміус (мм.Донецьк, Маріуполь), р.Бахмут (м.Артемівськ, с. Новоселівка);

III група (менш 10 разів) – р.Кривий Торез (м.Дружківка); р.Казенний Торез (м.Слов'янськ).

За іншими токсикантами (азот амонійний, сульфати, феноли, хлориди та нафтопродукти) річки відносяться до III групи. Біля 1млн.т різних солей надходить з шахтними водами. Такий стан водних об'єктів істотно зашкоджує як водним біологічним видам, так і наземним. Особливо уражаються та збіднюються водні екосистеми штучних водосховищ області, які використовуються комплексно.

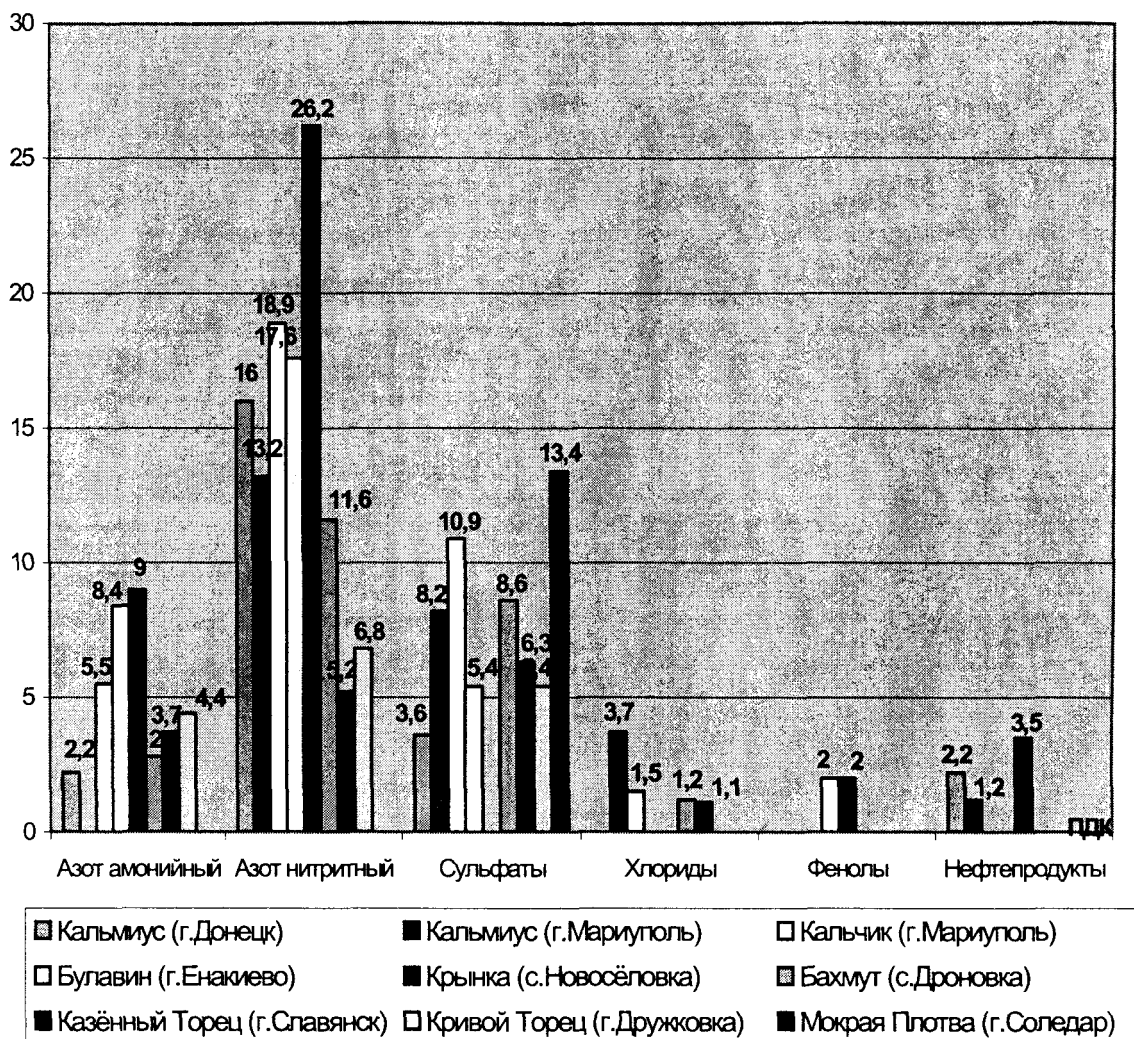
Значного навантаження на БО завдають відходи промисловості.

Наявність місць неорганізованого складування в межах і за межами підприємств створює забруднення поверхневих і підземних вод, ґрунтів, приземного шару атмосфери, БО токсичними речовинами (ртуть, нікель, миш'як, свинець).

За результатами роботи наочна наявність в області значного градієнту ТТ. Оцінка загального техногенного тиску та систематизація даних дали змогу отримати картину розташування осередків БР.

Осередками найбільшого ризику (поєднання максимальних значень більш 2-х розглянутих критеріїв) є:

- райони: Старобешівський, Слов'янський;



Діаграма 1. Перевищення ГДК забруднюючих речовин у пробах річної води, разів

■ міста: Донецьк, Авдіївка, Горлівка, Димитров, Добропілля, Єнакієве, Жданівка, Мариуполь, Краматорськ, Красноармійськ, Макіївка.

Таким чином, у регіональних масштабах вплив забрудненого середовища настільки зріс, що часто перевищує буферні та адаптивні можливості біологічних систем, які забезпечують виживання живих організмів.

Відомо, що при техногенному впливі відбувається нагромадження елементів 3-ої групи й аномалії біофілних елементів. Наприклад, знижується концентрація K^+ і зростає Na^+ , тобто відбувається заміщення, але лише до зведеного ступеня, через різницю розмірів іонів у гідратованому стані; інтенсивно накопичуються Al, Si, S, F, Be, Li, Sc, Ga і важкі метали. Техногенні елементи виявляють аномальну рухливість, наприклад, фтор або берилій, порушується калій-натрієве співвідношення, що є критерієм ступеню фітотоксичності рослин. Вищі рослини у ході еволюції не виробили спеціалізованих пристосувань і механізмів для пріоритетного захисту від надлишкового забруднення. Через це змінюються фізіологічні процеси, починається деградація втім відбувається зниження асиміляційного потенціалу території як сукупного наслідку ушкодження БО. Внаслідок цього значна частина небезпечних відходів виробництва не може бути залучена у біологічні цикли і знешкоджена у природних умовах. Техногенні хімічні речовини надходять до організму людини. Головним чином таке відбувається під час дихання, а також з питною водою, продуктами харчування. Внаслідок історичного формування промислових комплексів ДО людські помешкання по більшості знаходяться безпосередньо у зонах дії екологічно-небезпечних підприємств. Ці обставини сприяють формуванню та поширенню екопатологій [10,11].

Тому варто позначити шкоду біологічним системам (флорі, фауні, біорізноманіттю, людині), як біологічний ризик (БР) від техногенного навантаження. На відміну від екологічного ризику він має обмеження по суб'єктах впливу і стосується загроз, шкоди та втрат біосистемам – джерелу задоволення біологічних потреб і самій людині; якості та існуванню життя.

Таблиця 7. Перевищення ГДК (середні величини), разів

Назва ріки	Азот амонійний			Азот нітрійний			Сульфати			Хлориди			Феноли			Нафтопродукти		
	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2001	2002	2003
Кальміус (м.Донецьк)	2,4	2,5	2,2	20	14,8	16,0	5,4	4,7	3,6	-	-	-	-	2	-	3	-	2,2
Кальміус (м.Маріуполь)	-	-	-	20	13,7	13,2	13,7	9,4	8,2	3	4,5	3,7	-	-	-	3,8	3,4	1,2
Кальчик (м.Маріуполь)	-	-	5,5	-	-	18,9	-	-	10,9	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-
Булавин (м.Єнакієве)	9	10,6	8,4	28	17	17,6	6	5,4	5,4	-	-	-	3	2	2,0	-	-	-
Кринка (с.Новоселівка)	10	10,7	9,0	33	33,7	26,2	-	-	-	-	-	-	3	2	2,0	4,4	-	3,5
Бахмут (с.Дронівка)	6	5,2	2,8	18	7,7	11,6	13	11,8	8,6	2	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-
Казенний Торець мг.Слов'янськ)	-	-	3,7	-	-	5,2	-	-	6,3	-	-	1,1	-	-	-	-	-	-
Кривий Торець (м.Дружківка)	2	1,4	4,4	11	8	6,8	20	6,9	5,4	-	-	-	-	2	-	-	-	-
Мокра Плотва (м.Соледар)	-	-	-	-	-	-	-	-	13,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблиця 8. Розподіл територій області за наявністю промвідходів

Група I	Група II	Група III	Група IV
Райони ДО			
> 1 000 000 т	10 000 – 1 000 000 т	100 – 10 000 т	< 100 т
Старобешівський	Мар'їнський	Добропільський	Великоновосілівський
Волновахський	Ясинуватський	Амвросієвський	Першотравневий
Слов'янський	Артемівський	Красноармійський	Новоазовський
Олександрівський	Шахтарський	Володарський	Костянтинівський
			Тельманівський
Міста районного значення ДО			
$10^7 - 10^8$ т	$10^7 - 10^6$ т	$10^6 - 10^5$ т	$10^5 - 10^2$ т
Єнакієве	Селидове	Харцизьк	Новгородівка
Докучаєвськ	Донецьк	Дружківка	Артемівськ
Маріуполь	Димитров	Дзержинськ	Вугледар
Макіївка	Слов'янськ	Шахтарськ	Жданівка
Дебальцеве	Авдіївка	Кіровське	Сніжне
Добропілля	Горлівка	Ясинувата	Красний Лиман
	Красноармійськ		
	Краматорськ		
	Торез		
	Костянтинівка		

Ризик оцінюється як добуток ступеню важкості наслідків небезпечного явища на величину його імовірності [12]. Враховуючи попереднє негативний вплив ТС на БО території тривалий і безперервний, тобто імовірність БР висока. Важкість наслідків (пригнічення життєдіяльності, деградація або припинення функцій) обумовлюється факторами ризику ТС (речовий склад викидів, скидів, відходів, природні та фонові показники) та їх сполученням. Пристосувальні зміни конкретних видів еволюційно визначені можливостями анатомо-морфологічних і структурно-функціональних особливостей. Вони лімітують відкритість, контактність органів біологічної системи з факторами навколишнього середовища, через що знижується (обмежується) інтенсивність використання його ресурсів і вимагає витрат енергії самого організму, наприклад, рослинного [8]. Тобто, відбувається зменшення загальної біомаси або зрушення у її перерозподілі між надземною і підземною частинами. На техногенних територіях знижені темпи річного приросту, наочна мінімізація розмірів надземної частини рослин, карликовість тощо.

Таким чином, біологічний ризик від техногенного навантаження реалізується під впливом двох чинників: факторів ризику ТС та особливостей розвитку БО.

Оцінка біологічних ризиків (БР). Викладені вище факти забруднення є передумовами БР. Забруднення, що надходять до атмосфери з опадами привносять токсиканти у водні об'єкти та ґрунт (у т.ч. на територіях віддалених від первинного джерела). Подальшому розповсюдженню забруднення сприяє: інфільтрація токсикантів в ґрунт – зміна складу підземних вод; кумуляція у рослинній масі – надходження (за ланцюгом травлення) до людини. Відвали відходів мають впливове поле до 100км від території розташування. На таку відстань з талими та дощовими водами розповсюджуються токсичні речовини. У такий спосіб утворюється спектр уразливих факторів, які визначають різновид несприятливих наслідків (ризиків) для біологічних систем.

Ризики виникають як від окремих забруднювачів, їх перерозподілу в компонентах середовища (атмосфера – вода – ґрунт), так і від продуктів взаємодії токсикантів [13] та накладання цих факторів на індивідуальні особливості БО. Тому можна вести мову про системність [14] та структурність ризиків. *Емерджентні ризики – ризики від нових властивостей середовища через різні кумуляції речовин та синергетичні.* Останні відрізняються тим, що мають властивості так взаємодіяти з іншими ризиками, що утворюється більш руйнівний ризик. Таке відбувається у разі накладання обох чинників формування БО, наприклад, забрудненості середовища і природних руйнівних явищ (посуха, кризові кліматично-погодні умови) або забрудненості середовища та особливостей розвитку біологічного об'єкту (вади розвитку, хвороби тощо, для людей, у тому числі шкідливі звички)

Сформовані техногенні перетворення у довкіллі під впливом небезпечних для БО речовин, їх сумішей та фізичних факторів утворили «нові» незворотні властивості його складових. Таким чином на території ПС загрози трансформувалися у ризики та втрати. Підтвердженням цієї тези є зони специфічних

еколого-обумовлених патологій у ДО, де відбувається зростання числа захворювань, тому що такі території провокують поглиблення екологічної кризи через ланцюжок *синергетичних ризиків*. Складність та неоднозначність взаємозв'язків між ризиками, що виникають, не дають змоги дати однозначну оцінку величини БР в цілому.

На підставі літературних даних [15] (табл.7,8) були проведені орієнтовні розрахунки БР у частині втрат для людини.

Таблиця 9. Економічні параметри оцінки ризику для здоров'я населення

Вид втрат	Одиниця втрати	Вартість*одиниці втрати, EUR
Скорочення тривалості життя (передчасна смерть)	1 люд.-рік	20 000
Хронічний бронхіт	1 захворювання	50 000-100 000
Дні обмеженої активності (захворювання)	1 день	25-50

* - економічна оцінка одиниці втрати

Таблиця 10. Дані на 1 т викиду

Забруднювач	Середня питома натуральна втрата			
	Передчасна смертність, втрачені роки життя	Хронічний бронхіт, число випадків	Дні обмеженої активності	Середня питома втрата, 10 ³ EUR/т
PM*	0,08	0,02	5,5	3
NO _x	0,16	0,016	7,6	4,7
SO ₂	0,13	0,012	6,2	3,7

* – PM – пил

Таблиця 11. Дані 2004р.

Забруднювачі	Викид, тис. т
PM	209,43
NO _x	78,4
SO ₂	326,5
CO ₂ -еквівалент, у т.ч.: CO ₂	35907,09
CH ₄ (у перерахунку на CO ₂ -еквівалент)	9906,96

Величина втрат розрахована за формулою [16]:

$$S2 = \left| \frac{S1}{(1+r)^i} \right|,$$

де S1 – фактична вартість;

S2 – вартість, з урахуванням дисконтування через i-років;

r – дисконтна ставка – 5%.

Таблиця 12. Розрахункові дані

Вид втрати	Забруднювач	Вартість 1 т, EUR	Орієнтовні значення втрати*			
			млн.EUR		млн.грн.**	
			r=0%	r=5%	r=0%	r=5%
Втрата для здоров'я населення	PM	3000	213,6	300,6	1345,8	1893,5
	NO _x	4700	125,3	176,3	789,3	1110,5
	SO ₂	3700	410,7	577,9	2587,6	3640,8

* – $r=0\%$, $r=5\%$;

** – курс 1EUR = 6,3грн.

*** – включає CO₂ і CH₄

Таким чином, втрати здоров'я навіть від забруднення атмосфери ДО оцінюються у 1365,91млн.EUR або 8605,2млн.грн.; без дисконтування – 970,79млн.EUR або 6115,99млн.грн.. Визначення БР в цілому має значні труднощі.

Наприкінці ХХст. аналіз та оцінка екоризику практично в усіх розвинених країнах стала розглядатися як фундаментальна основа прийняття управлінських рішень з екологічно безпечного розвитку промислових територій. З кожним роком засоби та методи його визначення удосконалюються і сфера практичного застосування поширюється. Оцінка біологічного ризику має деякі переваги, але також значні технічні труднощі. Наведений у роботі спосіб надання інформації дає змогу комплексного розглядання екологічних проблем, а також напрямів виконання необхідних заходів для мінімізації БР. Антропогенні зміни хімічних властивостей навколишнього середовища разом з прискореними темпами накопичення ПГ призводить до локальної кисневої нестачі у осередках великих промислових міст. Ці обставини, а також не оцінене значення біологічних систем у життєзабезпеченні, наочно свідчать про необхідність розробки комплексної системи заходів захисту від БР. Через наочність змін можна визначити джерела та характер загроз, прогнозувати, моделювати, розробляти, запроваджувати природоохоронні заходи, здійснювати контроль їх ефективності. Знизити БР можна руйнацією системних залежностей у ланцюжку екологічних порушень поступово компенсуючи природні зв'язки, наприклад, через запровадження новітніх системних екологічних технологій спрямованих на відтворення екологічної ємності техногенних територій.

РЕЗЮМЕ

Среди техногенно обусловленных экологических рисков выделяется система связанных между собой угроз от экологических причин для биологических объектов, которые являются основой жизнеобеспечения на промышленных территориях. Выделение биологического риска более продуктивно для исследований, так как позволяет определить источники происходящих изменений и характер угроз путем визуальных наблюдения, прогнозировать моделировать, разрабатывать, внедрять природоохранные и природовоспроизводящие мероприятия, осуществлять контроль их эффективности. В работе определены условия формирования эпицентров БР и критерии его оценки на примере Донецкой области.

SUMMARY

Among industry of the caused ecological risks the system of the connected among themselves threats from the ecological reasons for biological objects is allocated which are bases of life-support in industrial territories. The allocation of risk to biological systems is more productive for researches. The direct supervision of occurring changes allow to determine sources and character of threats, to predict to simulate, to develop, to introduce measures, protecting and reproducing natural environment, to carry out the control of their efficiency. In work the conditions of formation it centers and criteria of an estimation on an example of Donetsk area are certain.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бородавка О.Б. Моніторинг стану, продуктивності та біорізноманіття лісів Донбасу в умовах антропогенної трансформації довкілля // Охорона довкілля та екологічна безпека/Збірка доповідей науково-практичної конференції. – Т.2. – 2001. – С.6-9.
2. Глухов А.З., Остапко В.М., Приходько С.А. Роль Донецького ботаничного саду НАН України в вирішенні екологічних проблем Донбасу // Охорона довкілля та екологічна безпека / Збірка доповідей науково-практичної конференції. – Т.2. – 2001. – С.25-28.
3. Викиди шкідливих речовин в атмосферу по Донецькій області.... / Держкомстат України. Донецьке обласне управління статистики. – Донецьк. – 2000-2004 рр.
4. Земля тривоги нашої. За матеріалами доповіді про стан навколишнього природного середовища в Донецькій області у 2003 році / Під ред. С.В.Трет'якова. – Донецьк: ЦЭПИ «ЭПИЦентр ЛТД». – 2004. – 152 с.
5. Довкілля Донеччини у 2003 році: Стат.зб.№41/187 /Держкомстат України. Головне управління статистики у Донецькій області. – Донецьк, 2004. – 121 с.
6. Ипатов В.С., Кирикова Л.А. Реактивность и чувствительность видов к экологическим факторам // Ботанический журнал. – 2001. – №3. – Т.86. – С.80-86.
7. Коршиков И.И. Адаптация растений к условиям техногенно загрязнённой среды. – Киев: Наук. думка, 1996. – 237 с.
8. Безель В.С., Позолотина В.Н., Бельский Е.А., Жуйкова Т.В. Изменчивость популяционных параметров: адаптация к токсическим факторам среды // Экология. – 2001. – №6. – С. 447-453.
9. «О финансовых механизмах Киотского протокола»// www.co2market.com.ua

10. Грищенко С.В., Солдак И.И. Современные закономерности возникновения и распространения онкологических заболеваний среди населения экокризисного региона Украины//Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона: Межведомственный сборник научных работ. – Донецк, 2002. – Вып.2. – С.213-220.
11. Денисенко В.И., Дударенко А.В., Ермаченко А.Б., Дубовиков С.И., Колоколов В.П., Миронюк Д.Я. Эколого-гигиеническая оценка влияния загрязнения окружающей среды на здоровье населения промышленных городов Донецкого региона // Охорона довкілля та екологічна безпека / Збірка доповідей науково-практичної конференції. – Т.2. – 2001. – С.128-130.
12. Ваганов П.А. Риск смерти и цена жизни // Известия вузов. «Правоведение». – 1999. – № 3. – С. 67-82.
13. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. – Тольятти: ИЭБВ РАН, 2003. – 436 с.
14. Цветкова Л.И., Минязев М.Р. Принцип исследования системных рисков // Управление риском. – 2005. – №2. – С.28-34.
15. Демин В.Ф., Крылов Д.А. «Экологические следствия «газовой паузы» в электроэнергетике России» // Энергия. – №6. – 2005. – С.2-9.
16. Царенко О.М., Несветов О.О., Кадацкий М.О. Основи екології та економіка природокористування. Курс лекцій. Практикум: Навчальний посібник. – Суми: Видав-во «Університетська книга», 2001. – 326 с.

Надійшла до редакції 06.06.2005 р.

УДК 622.243; 541.183.5

СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

В.Л.Басенкова, Ю.Н.Зубкова

Природные и особенно сточные воды промышленных регионов содержат недопустимо высокие количества различных токсикантов, в том числе соединений тяжелых металлов, пагубно влияющих на здоровье людей. К таким соединениям относятся хромосодержащие вещества, являющиеся одними из наиболее токсичных и вызывающих необратимые изменения в организме человека.

Они обладают свойствами токсикантов аддитивного и кумулятивного характера. Особую опасность для здоровья представляет хром (III) и хром (VI). ПДК для Cr (III) составляет 0,5 мг/л для Cr (VI) – 0,1 мг/л [1]. Попадая в организм человека Cr (III) связывается с белками в плазме крови, и это приводит к малокровию. Cr (VI) частично может восстанавливаться в организме до Cr (III) [2].

Количество соединений хрома в водах увеличиваются с ростом производства и разработкой новых технологий: без хрома не обходится металлургия, машиностроение, ракетная и оборонная промышленность, гальваника. При этом образуется большой объем промышленных сточных вод, содержащих и соединения хрома в пределах от 0,5 до 1,5 г/л.

В связи с этим проблема изыскания эффективных и дешевых методов извлечения больших и малых количеств токсикантов является весьма актуальной. На сегодняшний день самый перспективный из всех методов очистки вод – сорбция. Это универсальный метод [3].

Для сорбционной очистки используют множество материалов природного происхождения, однако чаще других применяют все-таки ионообменные и активные угли особенно при дезодорации и обесцвечивании вод. Активные угли применяют для удаления из вод трудно окисляемых и специфических органических загрязнений, растворенных углеводородов нефти, поверхностно-активных веществ и красителей. Получение активных углей – отдельный технологический процесс, довольно дорогостоящий [4, 5]. Основой для получения активных углей является любой углеродсодержащий материал.

На практике чаще всего для концентрирования тяжелых металлов из кислотно-щелочных вод используют ионообменные смолы. Обычно используют сильноосновной анионит АВ-17 и сильнокислотный катионит КУ-2 которые затем регенерируют азотной кислотой и едким натром соответственно [10-12]. При этом возникает проблема регенерации ионитов и утилизации кислых и щелочных растворов после регенерации.

В связи с этим в качестве сорбентов испытаны твердые и жидкие углеродсодержащие сорбенты: остаточные бурые угли (ОБУ) и гуматы аммония в твердом и жидком виде, выделенные из бурого угля. Продукты химической модификации бурых углей обладают свойствами катионообменников, фильтрантов и комплексообразователей, чем обусловлено их превосходство перед другими природными сорбентами [5, 7].

В литературе есть сведения о применении щелочного водного экстракта гумата аммония для очистки кислых сточных вод ТЭЦ от ванадия, железа и никеля [8]. Нами ранее предпринята попытка очистки кислых вод от хромосодержащих соединений [9].

Большинство способов очистки вод от хрома дорогостоящие, требуют дефицитных реагентов и ориентированы на использование импортного оборудования [9].

Концентрирование хромосодержащих веществ проводили из вод с содержанием хрома (VI) во много раз превышающим ПДК: 3,46 г/л. Масса навески сорбента – 2,0 г. Объем раствора – 50,0 мл. Пробу встряхивали в течение часа, затем отстаивали 5-6 часов и фильтровали. Количество сорбированного вещества рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{\Delta C \cdot V}{m},$$

где ΔC – разность исходной (C_0) и равновесной (C_p) концентраций; V – объем раствора, мл; m – масса навески, г/л.

Анализ растворов проводили фотокалориметрически [10]. Степень сорбционной очистки воды рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta C}{C_0} \cdot 100\%$$

Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбционное концентрирование соединений хрома (VI) твердыми сорбентами $C_{исх} = 3,46$ мг/мл

Сорбент	A, мг/г	α , %
Гумат Na	34,60	40,0
гумат K	30,28	35,0
гумат NH_4	36,76	43,0
ОБУ-1	45,58	55,0
ОБУ-2	36,76	43,0
ОБУ-3	25,95	30,0
сульфоуголь*	52,0	60,0

*Сульфуголь взят как модельная система, его применяют на станциях водоподготовки.

Как видно из таблицы даже промышленный сорбент – сульфуголь не извлекает Cr(VI) полностью. Твердые гуматы и остаточный бурый уголь (ОБУ) концентрирует только половину содержащегося в растворе Cr(VI) и даже меньше.

Сорбционное концентрирование Cr(VI) из растворов с содержанием его 0,346 и 0,0346 мг/мл долго следующие результаты, таблица 2.

Таблица 2. Сорбционное концентрирование Cr(VI) из вод твердыми сорбентами $C_{исх} = 0,346$ мг/мл

Сорбент	A, мг/г	α , %
Гумат Na	4,54	53,0
гумат K	6,92	80,0
гумат NH_4	7,57	88,0
ОБУ-1	4,76	60,0
ОБУ-2	5,19	55,0
ОБУ-3	3,03	35,0
сульфоуголь*	8,65	100,0

При содержании Cr(VI) в растворах 0,0346 мг/мл достигалось практически полное его извлечение ($\alpha = 100,0\%$) каждым из взятых сорбентов.

Следует отметить, что из гуматов самым эффективным оказался гумат аммония. Сорбционная способность бурых углей уменьшается с ростом степени экстракции.

Для выяснения механизма концентрирования соединений хрома указанными сорбентами (все они катионообменники) взяты анионообменник АН-17 и алюмосиликатные микросферы (АСМС), не обладающие функциональными группами, способными к обмену [11]. Независимо от дисперсности АСМС и концентрации хрома в растворе степень очистки очень мала, таблица 3.

Таблица 3. Концентрирование хрома (VI) неуглеродными сорбентами

Сорбент	α , % при разном содержании хрома в растворе		
	3,46 мг/мл	0,346 мг/мл	0,0346 мг/мл
АСМС 0-1 мкм	18,0	20,0	23,0
АСМС 0-10 мкм	20,0	21,5	39,0
АН-17	31,0	35,0	32,0

Как видим из таблицы концентрирование идет значительно хуже, чем углеводородсодержащими сорбентами. Учитывая тот факт, что АСМС имеют практически неразвитую поверхность как в геометрическом, так и в химическом плане, а ОБУ – после третьей экстракции (табл.1) не имеет уже в своем составе почти органической части (гумуса), следует предположить, что концентрирование идет не по механизму ионного обмена, а за счет присутствия гуминовых веществ и развитой поверхности (пористости) углеродсодержащих сорбентов. В связи с этим нами был взят катионообменник КБ-4П2 с обменной емкостью 2800 г-жв/м³ [12, 13]. Концентрирование хромосодержащих веществ этим сорбентом дало следующие результаты, таблица 4.

Таблица 4. Концентрирование хрома (VI) катионитом КБ-4П2

Концентрация Cr(VI) мг/мл	A мг/мл	α , %
3,46	49,74	58,0
0,346	6,92	80,0
0,0346	0,865	100,0

Обменная емкость сульфогля составляет 500,0 мг-жв/м³, значительно меньше, чем у катионита, а концентрирование хрома (VI) идет намного лучше именно этим сорбентом. Этот факт еще раз подтверждает, что концентрирование идет не за счет обменных реакций. Поскольку катионит, сульфоголь, твердые гуматы, ОБУ имеют развитую поверхность по сравнению с АСМС, то за счет этого, очевидно, идет сорбция. Для доказательства этого нами проведено концентрирование соединений хрома (VI) жидким гуматом аммония при различных условиях.

Концентрирование хромосодержащих веществ проводили при подкислении раствора гумата серной кислотой до pH~2, при этом идет осаждение гуминовой кислоты (ГК) в виде рыхлого коллоидного осадка с большой удельной поверхностью.

При изучении влияния времени контакта хромосодержащих вод с осадком ГК установлено, что при содержании хрома (VI) 3,46 мг/мл достаточно 5-часового отстаивания после перемешивания; при содержании 0,346 мг/мл – 3-часового, а при содержании 0,0346 мг/мл – одночасового. Остаточные концентрации хрома (VI) определяли тримитрически с солью Мора и фотоколориметрически.

Концентрацию гумата аммония варьировали в пределах 0,05% до 1,0% в зависимости от содержания Cr(VI) в пробе. При соотношении объемов хромосодержащих растворов и раствора гумата 1:1 (50 мл на 50 мл) получены данные, приведенные в таблице 5.

Таблица 5. Концентрирование соединений хрома (VI) жидким гуматом аммония

Концентрация ГНН ₄ , % С Cr(VI)	А, мг/г	α, %	А, мг/г	α, %	А, мг/г	α, %
	3,46 мг/мл		0,346 мг/мл		0,0346 мг/мл	
1,00	2,94	84,80	–	–	–	–
0,50	2,73	78,75	0,281	81,20	0,0346	100,0
0,40	2,25	65,00	–	–	–	–
0,25	2,16	62,60	–	–	–	–
0,1	2,16	62,60	0,277	80,00	0,0316	91,20
0,05	–	–	–	–	0,0311	90,00

Как следует из таблицы повышенным содержанием Cr(VI) лучше всего чистить 1%-ным раствором гумата, а менее концентрированные – разбавленными: 0,1 и 0,05%-ными. Степень очистки воды при этом значительно выше, чем при использовании твердых сорбентов. Следующий этап работы заключался в выборе оптимальных соотношений жидкой (раствор Cr(VI)) и твердой (ГК) фаз при концентрировании. данные приведены в таблице 6.

Таблица 6. Влияние соотношения фаз металл-гумат на степень извлечения Cr(VI)

Концентрация ГНН ₄ , %	Степень извлечения α, % при соотношении фаз				
	4:5	2:5	1:5	1:10	1:50
Cr(VI) = 3,46 мг/мл					
1,00	100	100	100	100	100
0,50	80	94	95	100	100
0,40	70	83	90	95	100
0,25	68	83	90	95	100
0,10	68	80	88	95	98
Cr(VI) = 0,346 мг/мл					
0,50	84	100	100	100	100
0,10	83	93	98	100	100
Cr(VI) = 0,0346 мг/мл					
0,50	100	100	100	100	100
0,10	100	100	100	100	100
0,05	91	92	100	100	100

Из таблицы видно, что жидкий гумат аммония является эффективным и перспективным сорбентом для извлечения хромосодержащих веществ из кислых вод.

Учитывая все условия концентрирования и анализируя полученные данные нами определены оптимальные условия концентрирования, таблица 7.

Таблица 7. Оптимальные условия полного извлечения ($\alpha=100\%$) хрома (VI) жидким гуматом аммония

[Cr ⁶⁺], мг/мл [ГНН ₄ ⁺], %	Соотношение фаз Ме : ГНН ₄					
	1:1	4:5	2:5	1:5	1:10	1:50
3,46	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50	0,25
0,346	0,50	0,50	0,50	0,50	0,10	0,10
0,0346	0,50	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05

В зависимости от объемов очищаемых вод и растворов гумата аммония можно найти оптимальные соотношения для максимального концентрирования соединений шестивалентного хрома.

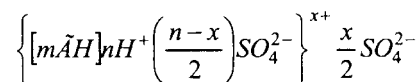
В литературе есть сведения о восстановительных свойствах гуматов [14]. В связи с этим нами испытаны фильтраты после концентрирования хрома (VI) жидким гуматом аммония на присутствие хрома (III). Анализировали Cr(III) комплексонометрически в присутствии соли висмута (III) [15-16] и смешанного индикатора. Результаты показали отсутствие хрома (III) в анализируемых растворах.

Наряду с этим нами проверено присутствие Cr(VI) в осадке ГК. Осадок после отфильтрования высушивали и сжигали, золу растворяли и определяли содержание Cr(VI) методом атомной абсорбции. Содержание хрома в золе соответствовало содержанию хрома в исходной пробе при условии полного концентрирования.

Что касается механизма концентрирования жидким гуматом аммония, то следует отметить, что при pH~2 (условия осаждения ГК) в растворе находится ГК в виде мицелл с большой поверхностью. Эти мицеллы как в момент образования, так и после сорбируют соединения шестивалентного хрома именно благодаря большой поверхности осадка и его мицеллярной структуре.

Соединения хрома в кислых растворах находятся в виде анионов, поэтому взаимодействие за счет обмена исключено, но не исключена возможность взаимодействий в ДЭС (двойном электрическом слое).

В кислой среде мицелла может иметь вид:



В подвижной части ДЭС вполне возможны реакции обмена на одноименно заряженные сульфат-ионы.

Таким образом, показано, что жидкий гумат аммония является эффективным сорбентом для токсичного хрома (VI) при концентрировании его из кислых вод.

Установлены оптимальные соотношения фаз при концентрировании. Концентрирование соединений шестивалентного хрома может идти на поверхности мицеллярного осадка ГК, внутри мицеллярным пространством и возможно за счет взаимодействий в подвижной части ДЭС.

РЕЗЮМЕ

Показано ефективність рідкого гумату амонію як сорбента для концентрування токсичного хрому (VI) з кислих вод. Встановлені оптимальні співвідношення фаз.

SUMMARY

Efficiency liquid of ammonium humates as sorbent for concentrating toxic chrome (VI) of sour waters is shown. Optimum parities of phases are established.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Запальский А.К., Міткова Н.А., Астрелін І.М. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. – К.: Лібра, 2000. – С.41-77, 169.
2. Вредные вещества в промышленности. Справочник // Под ред. Лазарева Н.В., Гадаскина И.Д. – Л.: Химия, 1977. – С.488-493.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982.
4. Ксения Хартмут, Бадер Эрих. Активные угли и их практическое применение. – Л.: Химия, 1984. – ? с.
5. Головин Ю.Г., Винк В.А. Углеродные адсорбенты. Тезисы докладов международного семинара. – Кемерово, 1997. – С.18-19.
6. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Дементьева О.А. Ионнообменные свойства бурых углей и продуктов их модификации // ХТТ, 1996. – №5. – С.26-28.
7. Ломовский О.И. Применение гуматов и их получение из бурого угля механохимическим методом // Обработка дисперсных материалов и сред. – В.№9. – Одесса: НПО «ВОТУМ», 1999. – С.116-127.

8. Жеребцов С.И. Модификация бурых углей метанолом // ХТТ, 1997. – №4. – С.28-32.
9. Свергузова С.В., Порожнюк Л.А. Очистка хромсодержащих сточных вод с помощью модифицированной пыли сталеплавильных печей // ЭКиП, 1999. – №9. – С.17.
10. Басенкова В.Л., Зубкова Ю.Н. Использование жидких гуматов аммония для концентрирования тяжелых металлов из сточных вод // В сб. научных трудов международной практической конференции «Экологическая и техногенная безопасность». – Харьков, 2000. – С.69-73.
11. Мелешко В.П., Измайлова Д.Р., Куролап Н.С., Саргина Л.Н. Использование ионитов различных марок для очистки промстоков и отработанных растворов гальванических цехов. – В кн.: ионообменные материалы в народном хозяйстве. – М., 1977.
12. Р.Д.Измайлова, Н.С.Куролап, Т.Г.Дыгай, В.Б.Булгакова. Удаление ионов металлов из отработанных хромсодержащих электролитов ионообменным методом. – В кн.: Новое в технологии гальванических покрытий. – Киров, 1977.
13. Камнева А.И. Химия твердых горючих ископаемых. – М.: Химия, 1974. – 320 с.
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – С.45.
15. Химия промышленных сточных вод // Под ред. А.рубина. – М.: Химия, 21983. – С.262-264.
16. Аналитическая химия элементов / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Наука, 1979. – С.33-35.
17. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1969. – С.11, 35.

Надійшла до редакції 24.10.2005 р.

УДК 661.163.2

ЗНОШЕНІ АВТОМОБІЛЬНІ ШИНИ – НОВА СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ*Ю.О.Новічков, Т.В.Петренко**Донбаська національна академія будівництва та архітектури*

Загострення екологічних проблем у більшості промислово розвинутих країн СНД, у тому числі й на Україні, істотно підвищило інтерес до розробки доступних за вартістю адсорбентів на основі активованого вугілля. Джерелами сировини для їх одержання служать відходи деревини, деревне вугілля, торф'яний кокс, деякі види викопного вугілля.

З розвитком промислового виробництва активованого вугілля на початку нашого сторіччя застосування цього продукту неухильно зростає. Зараз активоване вугілля використовується в багатьох процесах хімічної технології. Крім того, очищення промислових викидів і стічних вод заснована, головним чином, на адсорбції активованим вугіллем. Тільки активоване вугілля дозволяє задовольнити постійно зростаючі вимоги до чистоти нашої питної води. Успішному розвитку сучасної адсорбційної техніки в значній мірі сприяє постійне підвищення якості цього продукту, обумовлене удосконаленням способів його виробництва. У ряді процесів промислове застосування активованого вугілля стало можливим тільки після розробки відповідних методів його реактивації [1].

У той же час загострення ситуації з усіма видами твердих палив ставить на порядок денний пошук вторинної сировини, перспективної з точки зору виробництва активованих вугілля. Так, країни з інтенсивною автомобілізацією зіштовхнулися з проблемою нагромадження відпрацьованих свій ресурс автомобільних шин. У США щорічна кількість зношених шин дорівнює більш ніж 230 млн. шт. (190 млн. – від легкових і 47 млн. – від вантажних автомобілів), або 1.9 млн. т, причому вже накопичено близько 2 млрд. старих шин. В Англії вихід зношених шин дорівнює 30 млн. шт., або більш ніж 200 тис. т, в Італії – близько 400 тис. т. У країнах СНД зібралося 50 млн. зношених шин. Рівень їхньої утилізації в усім світі не перевищує 10% [2].

Зношені покриття не піддаються природному розкладанню, гниттю, тому накопичуються на полігонах, займаючи значні площі земельних угідь, розсіюються в ярах, лісах, водоймах, забруднюючи навколишнє середовище. Зношені шини знаходять застосування для побудови різних огорожень, запобігання розмивання берегів, буферних піддонів, але це має обмежений, локальний характер.

У той же час зношені шини є джерелом кошовної вуглеводневої сировини, яка може, за умовою розробки належного методу, бути використана для одержання вуглецевих сорбентів. В якості сировини для виробництва активованого вугілля переважніше використовувати вуглецеві матеріали, що містять велику кількість летючих речовин (деревина, полімерні матеріали та ін.). Макропори, які формуються при видаленні летючих, полегшують дифузію молекул водяної пари всередину частки і підвищують активність коксового залишку. Це прискорює швидкість процесу газифікації вуглецю. При вигорянні вуглецю з усього об'єму частки розвиваються мікро – і перехідні пори, але послабляються зв'язки між вуглецевими ділянками і знижується механічна міцність часток. Низькореакційне кам'яне вугілля (худі вугілля, антрацити) активуються повільно. Відсутність у них початкової макропористості ускладнює дифузію молекул H_2O в глиб частинки, а активація звичайно завершується із залишенням непрореагованого ядра вугільної маси всередині частинки. Внаслідок утворюється активований продукт із низькими споживчими властивостями (значна частина органічного матеріалу не повною мірою проактивована). У цьому відношенні шинна гума є ідеальним матеріалом, структура якого вже підготована для одержання високореакційного і пористого вуглецевого каркасу. Вона має значну щільність, її карбонізати мають широкий набір пір за розмірами, а активоване вугілля досить міцне і його виробництво не вимагає кошовних зв'язувальних речовин.

Раніше нами були проведені дослідження з розробки технології переробки зношених автомобільних шин методом сухого безкисневого піролізу попередньо здрібненого відходу до фракції 1...3мм з утворенням багатокомпонентної парогазової суміші та твердого залишку, так звана карбонізація сировини. Проте, після реалізації такого процесу утворюється, здебільшого, макропористе вугілля, у якому макропори та перехідні структури відсутні, або блокуються продуктами розкладання летючих речовин. Таке вугілля має низьку сорбційну ємність. Тільки при доактивації цього карбонізованого матеріалу можна одержати активне вугілля з високою сорбційною ємністю.

Метою наступного дослідження саме і є розробка методу активації вуглецевого залишку після сухого безкисневого піролізу гумових відпрацьованих шин та дослідження його властивостей.

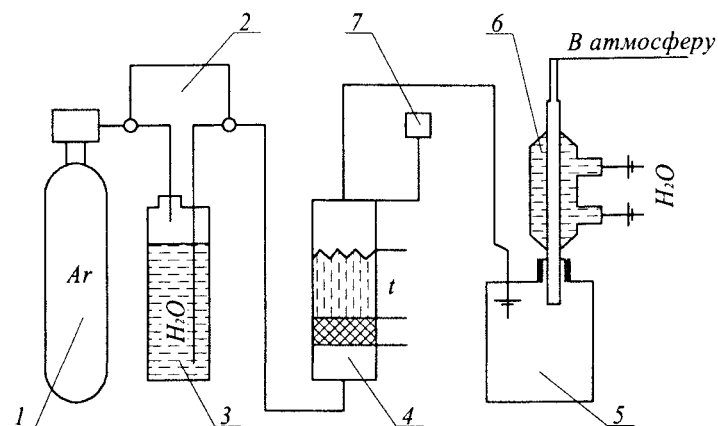


Рис. 1. Схема установки для одержання активованого вугілля:

1 – балон з аргоном; 2 – байпасна лінія; 3 – парогенератор; 4 – реактор; 5 – конденсатор; 6 – зворотний холодильник з водяним охолодженням; 7 – блок керування температурою

Активацию утвореного після піролізу залишку проводили за допомогою водяної пари. Карбонізовані гранули активувалися в лабораторному реакторі з киплячим шаром, має формує циліндричної труби діаметром 30 мм і висотою 250 мм, вертикально встановленої в електричну піч (рис. 1). За висотою труба перегороджена газорозподільними ґратами на камери підігріву водяної пари й активації. В якості ґрат використовується пориста перегородка, що забезпечує рівномірне псевдооживлення часток. З котлоагрегату водяна пара, а з балона аргон, вдуваються в реактор. Водяна пара перегрівається до 500...600°C. Гази активації спрямовуються з реактора до холодильника та збірника конденсату. Температура шару контролюється хромель-алюмелевою термопарою. У будь-якій точці киплячого шару підтримується температура з точністю $\pm 5^\circ\text{C}$. Реометрами вимірюються витрати аргону.

За кількістю зібраного конденсату нами була розрахована кількість водяної пари, що не вступила в реакцію. Експерименти проводили в наступній послідовності: на початку реактор розігрівали до температури процесу, потім крізь нього протягом декількох хвилин продували аргон. Подачу аргону припиняли, і в реактор спрямовували водяну пару. Після засипання гранул у реактор температура знижувалася до 380...420°C. Протягом 3...10 хвилин гранули нагрівалися до температури активації, що підтримувалася постійною на протязі всієї операції. Наприкінці процесу подачу водяної пари припиняли, і вуглецевий адсорбент охолоджували аргоном. За різницею маси сировини і вуглецевого сорбенту визначали обгар. Реальний обгар розраховували за насипною щільністю сировини й активного вуглецю. Адсорбційні властивості вуглецевого сорбенту визначали за теплою змочування бензолу, адсорбцією парів бензолу при температурі 20°C, а загальну пористість – за удаваною і дійсною щільністю. У реактор завантажували 20 г гранул.

Висота осілого шару складала близько 55 мм. Витрату водяної пари підтримували в кількості 0,2 кг/год., що відповідає швидкості фільтрації при 700°C 0,3 м/с. Критична швидкість псевдооживлення дорівнює 0,15 м/с. Гранули псевдооживлялися не тільки водяною парою, але й газами активації. Під час швидкого нагрівання гранул летючі вивільнюються за короткий період часу й кокс має низьку реакційну здатність. Повільне нагрівання сприяє протіканню процесу активації водночас з дегазацією смоли, внаслідок утворення високореакційного вуглецю. Результати дослідів наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Показники процесу активації вуглецевого залишку при взаємодії з водяною парою

Температура, °C	Тривалість, хв.	Насипна щільність, г/см ³	Обгар, %		Об'єм пір по бензолу, см ³ /г
			за завантаженням	за щільністю	
650	30	0,47	45	33	0,37
650	45	0,43	45	33	0,38
670	45	0,42	51	33	0,63
670	60	0,37	57	44	0,32
680	60	0,37	57	44	0,56
700	60	0,30	59	55	1,00
700	80	0,37	61	45	0,65
800	30	—	100	—	—

При активації водяною парою або сумішшю $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ збільшення питомої поверхні активованого коксу спостерігалось при підвищенні температури понад 500°C . При 600°C розмір поверхні мав значення відповідно до $310 \text{ м}^2/\text{г}$, а при 700°C – до $570 \text{ м}^2/\text{г}$. Адсорбційний об'єм пір складав відповідно $0,36$ і $0,49 \text{ см}^3/\text{г}$. Вугільний сорбент, одержаний з піролізного залишку, має об'єм мікропір не більш ніж $0,25 \dots 0,30 \text{ см}^3/\text{г}$, питома поверхня цих типів вугілля складає $600 \dots 700 \text{ м}^2/\text{г}$. Розвинена перехідна пористість активних вугілів із вуглецевого залишку пояснюється змістом у вугіллі-сирці великої кількості летючих кисневих сполук. Під час активації коксу дифузія водяної пари полегшена в глиб часток за великими порами, що утворилися при виділенні летючих. У зв'язку з високою реакційною здатністю коксу в порах часток інтенсивно протікає реакція $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, формуючи не тільки мікропори, але й перехідні пори.

Внаслідок проведених експериментів були знайдені оптимальні параметри одержання активованого вугілля з піролізного залишку парогазовою активацією, при якій спостерігається найбільший вихід сорбенту і формується пориста структура (рис. 2.).

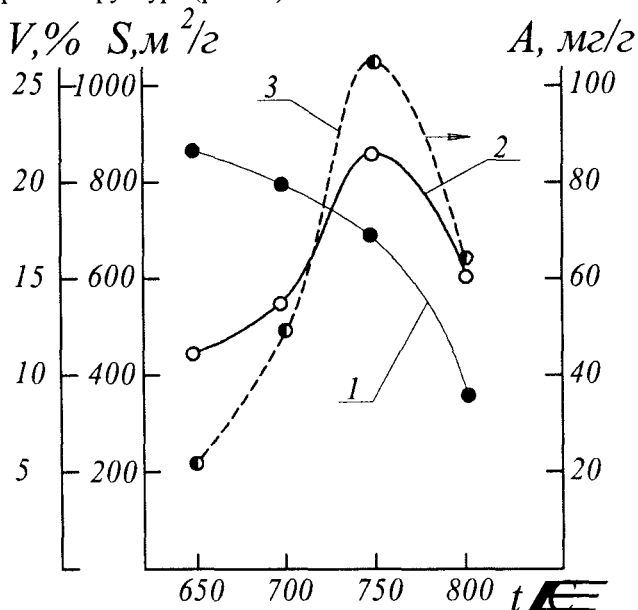


Рис.2 .Залежність виходу активних вугілів V(1), питомої поверхні S(2) і адсорбції метиленового блакитного A(3) від температури t при парогазовій активації вуглецевого залишку

Характеристика активованих вугілів, отриманих при оптимальних параметрах активації, наведена в табл. 2.

Таблиця 2. Характеристика активного вугілля, отриманого з вуглецевого залишку

Показник		Параметри
Розмір часток, мм		0 – 0,5
Сумарний обсяг пір, $\text{см}^3/\text{г}$		1,8 – 20
Питома поверхня при температурах активування $650 - 750^\circ\text{C}$, $\text{м}^2/\text{г}$		350 – 900
Удавана щільність, $\text{г}/\text{см}^3$		0,34
Адсорбційна активність по МГ, $\text{мг}/\text{г}$		24,7 – 110,0
Зольність, %		2 – 3
Механічна міцність, %		78,9
Зміст, %:	вуглецю	93 – 95
	водню	1,3 – 2,0
	кисню	0,3 – 0,7
	азоту	0,3 – 0,7
	сірки	0,15 – 0,3
	важких металів і рідких елементів	На рівні фону

Дані, отримані при порівняльних вимірах досліджуваного адсорбенту, наведені в табл.і 3. У цій таблиці наведені також адсорбційні характеристики адсорбентів, що широко використовуються у проми-

словості. Здебільшого в якості основних загальних показників якості адсорбентів наводять величину їхньої питомої поверхні й пористості. Загальну пористість адсорбентів знаходили за адсорбцією бензолу, а питому поверхню – за методом БЕТ [3]. Як можна бачити з експериментальних даних, величина пористості збільшується при активації відповідного вугілля. У процесі відносно низькотемпературного окислювання (200... 250°C) термообробленого вугілля помітно збільшується пористість, проте у деяких випадках зменшується питома поверхня. Поясненням цьому є можливе блокування усть пір масивними кисеньотримуючими групами, що в умовах низьких температур вимірювань питомої поверхні призводить до ізоляції деяких мікропористих порожнин і «випаданню» частини питомої поверхні з адсорбційного процесу. При кімнатній температурі в умовах абсорбції бензолу устя подібних пір досить великі і не роблять перешкоди для проникнення в обсяг пористого тіла молекулам бензолу.

Таблиця 3. Сорбційні властивості деяких вуглецевих матеріалів

Сорбенти	Загальний обсяг пір, см ³ /г	Питома поверхня, м ² /г
Довгополум'яне природне вугілля	0,06	14,0
Антрацит природний	0,14	6,0
Антрацит активований	0,46	486
Антрацит активований й окислений у повітрі (250°C)	0,40	412
Напівкокс бурого вугілля	0,09	112
Напівкокс бурого вугілля, термооброблений (750°C)	0,12	211
Напівкокс бурого вугілля, окислений у повітрі (180°C)	0,11	120
ДАВ (деревне активоване вугілля)	0,38	586
БАУ (деревне активоване вугілля)	0,43	651
Активоване вугілля з вуглецевого залишку	0,76	882

З представлених даних можна бачити, що активоване вугілля з вуглецевого залишку помітно виділяється по своїх адсорбційних характеристиках. Значна його питома поверхня, визначена методом БЕТ, свідчить про переважно мікропористий характер його структури. Це особливо важливо для процесів очищення газових середовищ. Таким чином, у результаті проведених досліджень можна зробити висновок, що новий адсорбент по ряду фізико-хімічних характеристик і сорбційної здатності знаходиться на рівні промислових зразків, а по деяких і перевершує їх.

РЕЗЮМЕ

Статья освещает разработку метода активации и исследование свойств углеродистого остатка после сухого бескислородного пиролиза отработанных резиновых шин. Найдены оптимальные параметры получения активированного угля и сделан вывод, что новый адсорбент по ряду физико-химических характеристик и сорбционной способности находится на уровне промышленных образцов, а по некоторым и превосходит их.

SUMMARY

The article covers the development of the activation method and the investigation of the carbonaceous residual properties after a dry oxygen-free pyrolysis of worked-oud rubber tyres. There have been fixed the optimal parameters of producing activated coal and a conclusion has been made that a new absorbent on a number of physico-chemical characteristics and its sorption ability is on the level of the production prototypes and even surpasses them in some points.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.:Химия, 1984.- 216с.
2. Некрасов В.Г. Изношенные автомобильные шины как вторичный энергоресурс //Промышленная энергетика, 1992.- N7.- С.42-45.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.:Химия, 1984.-592с.

Надійшла до редакції 21.06.2005 р.

ТОПЛИВНЫЕ БРИКЕТЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ БЫТОВОГО МУСОРА И СМОЛИСТЫХ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*О.Н.Калинихин**Донецкий национальный технический университет*

Введение. Как указывают отдельные литературные источники [1,2,3] в последнее время всё большее значение в сфере утилизации ТБО приобретают методы направленные на получение вторичных топлив из отдельных компонентов бытового мусора. Так в США и ЕС с начала 70 -х годов проводятся работы по переработке бытовых отходов в топливо Refuse Derived Fuel, (RDF) которое длительное время можно хранить и транспортировать на относительно большие расстояния и сжигание которых, оказывает значительно меньшее воздействие на окружающую среду, чем сжигание ТБО. Сжигание такого рода топлив в промышленных процессах имеет несколько преимуществ таких как: экономия невозобновляемых топливных ресурсов, отсутствие противоречий с социальными проектами по раздельной сортировке бытового мусора, высокая гибкость технологии процесса переработки позволяющая производить быструю экономическую и экологическую корректировку качества товарного продукта.

Собственно понятие RDF охватывает достаточно широкий диапазон различных топлив на основе промышленных и бытовых отходов. Так известны топливные смеси, включающие в свой состав обезвоженные осадки сточных вод, некоторые виды промышленных отходов, частицы биомассы и др. Что касается производства топлив на основе компонентов ТБО, то наибольшую известность получили смеси включающие переработанные упаковочных материалы, а также пищевые отходы остатки, бумаги, пластика и текстиля, содержащихся в мусоре. Количество RDF, произведенного из одной тонны муниципальных отходов определяется системой сбора ТБО, типом процесса получения топлива и рыночными требованиями к конечному продукту. Значение данного показателя в странах ЕС колеблется в пределах 25-75%.

В целом процессы производства вторичных топлив на основе муниципальных отходов носят достаточно динамичный характер. Так если по состоянию на 2001 год количество произведённого RDF из ТБО в целом по Европе составляло около 3 миллионов тонн, то по состоянию на 2005 год данное количество уже превышало 13 миллионов тонн, а прогнозируемый показатель на 2015 год приближается к 60 миллионам тонн. Очевидно, что такого рода опыт не может быть не учтён Украиной, где ежегодно образующееся количество ТБО составляет не менее 35 млн. м³.

Тогда как, существующие ныне в Украине предприятия по сжиганию не сепарированного бытового мусора вследствие ряда причин[4-5] не оправдывают себя как с экологической, так и экономической точки зрения.

При этом следует помнить, что помимо, значительных объёмов ТБО в нашей стране накоплены огромные количества отходов промышленных около 30 млрд. тонн. А количество отходов, образующихся ежегодно, составляет 1,4-1,6 млрд. т. Значительная часть которых (410-430 млн. т.) представляет интерес в качестве сырья для термической переработки.

Следовательно, определённые виды данных отходов необходимо рассматривать в качестве потенциальных теплотворных добавок к вторичным топливам на основе отдельных компонентов ТБО. Совместная утилизация в таком случае будет иметь более ощутимый природоохранный эффект.

Естественно, что правом приоритета в качестве подобной добавки должны пользоваться отходы, способствующие улучшению конечных характеристик получаемых топлив.

Так достаточно перспективной выглядит производство вторичных топлив на основе ТБО, с использованием отдельных видов отходов КХЗ, способных выступать не только в качестве теплотворной добавки, но и в качестве эффективного связующего компонента.

Целью автора данной работы стало исследование ряда физико-химических характеристик смесей бытового мусора и смолистых отходов коксохимического производства. Соответственно, **задачами** исследования стали:

- а) подбор качественного и количественного состава смесей ТБО и смолистых отходов КХЗ;
- б) изучение их базовых теплотехнических характеристик;
- в) изучение и сопоставление прочностных характеристик брикетов полученных на основе смесей ТБО и смолистых отходов КХЗ;
- г) изучение характера поведения смесей в процессе термохимической деструкции.

Предпринятые автором изыскания предполагали принятие ряда начальных условий, касающихся состава и характеристик используемого сырья:

- 1) Используемый в исследованиях муниципальные бытовые отходы были приготовлены «искусственно», что объясняется необходимостью подбора такого состава твёрдых бытовых отходов, который бы соответствовал установленным среднестатистическим показателям коммунальных служб Украины;

2) Процесс приготовления искусственных проб бытового мусора учитывал обязательные нормы его предварительной сепарации, являющейся стандартным требованием стран Евросоюза;

3) Соотношение ТБО и смолистых отходов КХЗ, по мнению авторов, должно находиться в диапазоне от 60% к 40% до 90% к 10%, т.к. конечная цель всей работы – крупномасштабная утилизация ТБО.

Морфологический состав бытовых отходов, соответствующий изложенным выше требованиям и используемый в предпринятых исследованиях представлен в таблице 1.

Таблица 1. Базовый состав ТБО используемых в исследованиях

№	Компонент бытовых отходов	Процентное содержание компонента в отходах, % масс.
1	Бумага, картон	35
2	Пищевые отходы	40
3	Пластик	2
4	Металл	1
5	Строительный мусор	2
6	Текстиль	3
7	Стекло	1
8	Садовые	4
9	Отсев (менее 15 мм.)	10
10	Прочие	2
Всего		100

Основными этапами получения исходной рабочей смеси ТБО были:

1) Подбор основных компонентов смеси табл. 2.1; 2) Измельчение исходных компонентов до среднего размера 5 мм; 3) Дозирование и смешение компонентов бытового мусора; 4) Доведение пробы до величины средней влажности.

Так как в качестве компонента ТБО «пищевые отходы» использовались сухие комбинированные корма для животных, а влажность мусора в основном определяется именно содержанием пищевых остатков, то возникла необходимость доведения величины влажности ТБО до нормативных 30%. Для этого в полученную рабочую смесь массой 10 кг. добавлялась дистиллированная вода. Полученная смесь тщательно перемешивалась.

В качестве добавки к бытовому мусору использовались каменноугольные фусы(Ф) и кислая смолка(КС) Донецкого КХЗ им. Кирова. Данные отходы КХЗ добавлялись к ТБО после предварительного нагрева на водяной бане до температуры 80°C в течении 15 мин. Смешение ТБО и отходов КХЗ осуществлялось в ручную.

Основным методом испытаний, характеризующим тот или иной вид ископаемых топлив, является их технический анализ. Применительно к полученным рабочим смесям особый интерес представляло определение таких показателей как: массовая доля влаги образцов, зольность, величина выхода летучих веществ содержание серы, и теплота сгорания. Определение данных величин проводился в соответствии с требованиями действующих ГОСТов.

Наибольший интерес представляли изменения данных характеристик связанные с добавкой отходов КХЗ. Для этого, исходя из условий изложенных ранее были приготовлены смеси ТБО с кислой смолкой и каменноугольными фусами в следующих соотношениях: 90%+10%; 80%+20%; 70%+30%; 60%+40%. Результаты проведенного анализа приведены рис. 1-5.

Введение в состав смеси каменноугольных фусов и кислой смолки понижает аналитическую влажность отходов, что является положительным фактором в свете высокой сезонной влажности отечественных ТБО. Наибольший эффект снижения влажности даёт добавка отходов КХЗ в её максимальном варианте т. е. равном 40%. Аналогичная картина наблюдается и в случае изменения величины зольности смесей. Так 40% добавка кислой смолки в 2 раза снижает общую зольность смеси.

Значительный прирост величины выхода летучих веществ, связанный с внесением добавки выбранных отходов КХЗ способствует повышению реакционной способности топливных смесей и является положительным фактором.

Показатель содержания общей серы являющийся одним из важнейших индикаторов определяющих возможные изменения антропогенной нагрузки связанных с использованием того или иного вида топлива, применительно к полученным результатам показывает, что наибольшее количество серы в топливной смеси наблюдается в случае добавки кислой смолки.

Добавка лишь 10 % данного ингредиента к ТБО повышает содержание серы в 2 раза, (содержание общей серы в ТБО, как правило, колеблется в пределах 0,8 -1,3 %), что вполне сравнимо с содержанием серы в углях Донецкого бассейна. В случае же максимальной добавки кислой смолки содержание серы значительно превышает данный показатель для твёрдых минеральных топлив. Тогда как для фусов каменноугольных даже в случае максимальной добавки данный показатель не превышает 2,5 %.

Енергетическая ценность смесей ТБО и отходов КХЗ возрастает с увеличением процента добавки последних. Так добавка 10% каменноугольных фусов в 2 раза повышает низшую теплоту сгорания смеси, изменения же данного показателя связанные с внесением кислой смолки несколько хуже. Однако даже с добавлением данного ингредиента энергетическая ценность отходов значительно превышает аналогичный показатель ТБО.

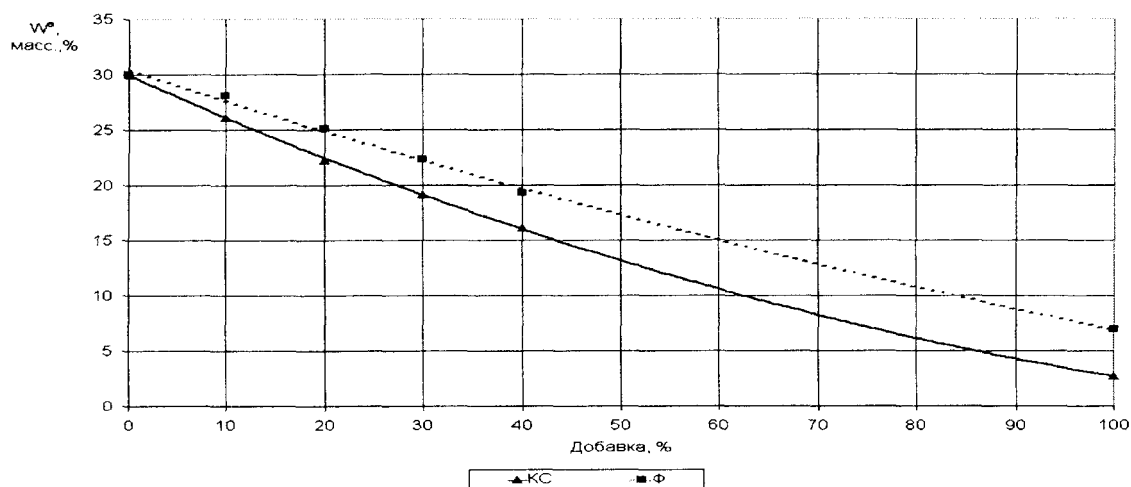


Рис.1. Зависимость величины аналитической влажности смесей от величины и вида добавки отходов КХЗ

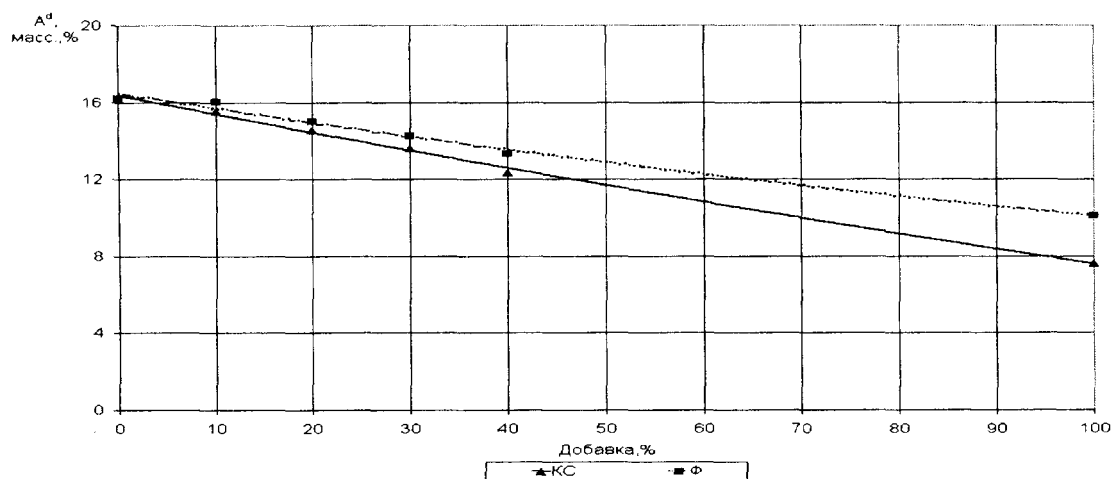


Рис.2. Зависимость величины зольности смесей на сухую массу от величины и вида добавки отходов КХЗ

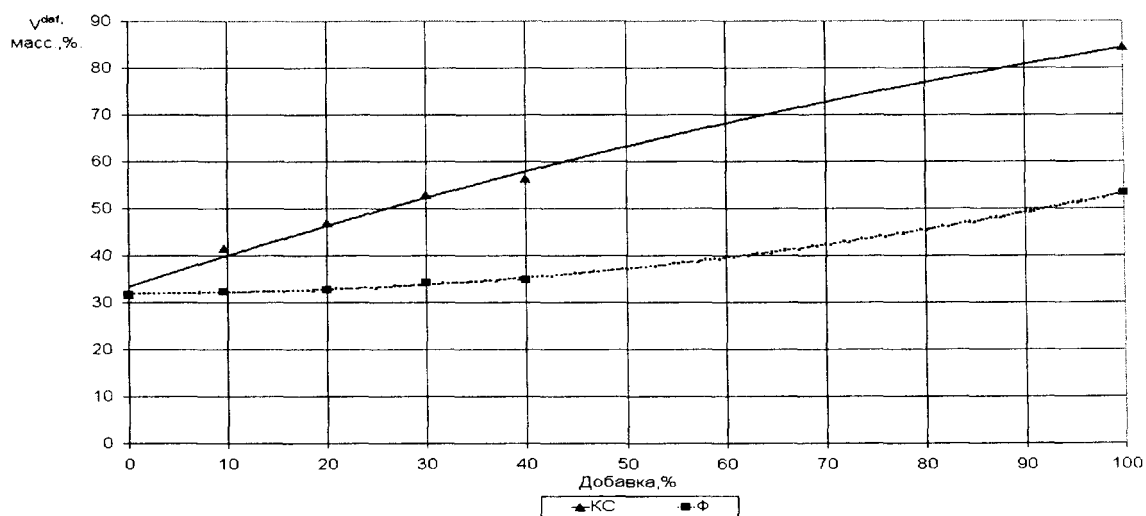


Рис.3. Зависимость величины выхода летучих веществ смесей на сухую массу от величины и вида добавки отходов КХЗ

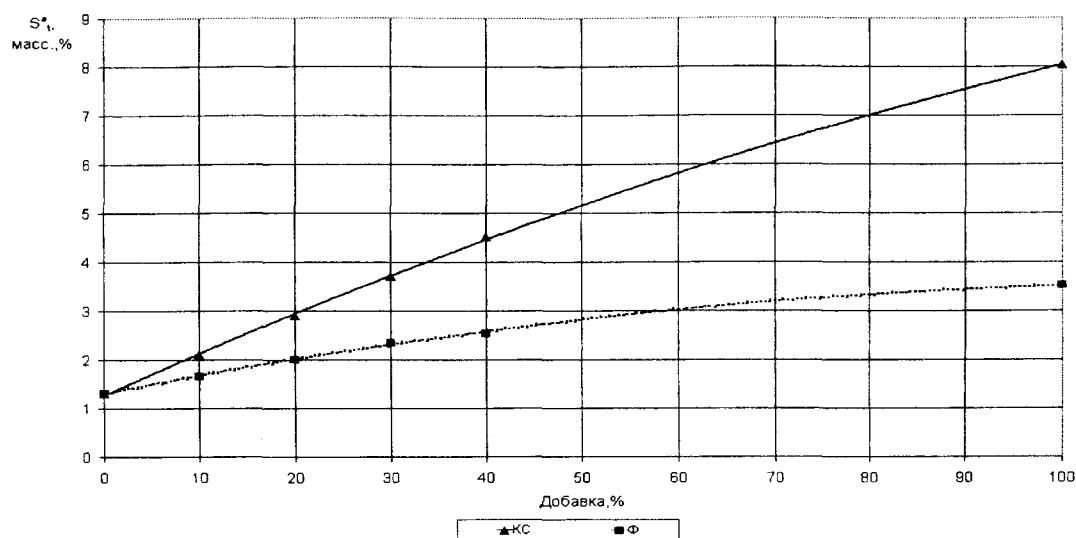


Рис. 4. Зависимость величины содержания общей серы на сухую массу от величины и вида добавки отходов КХЗ

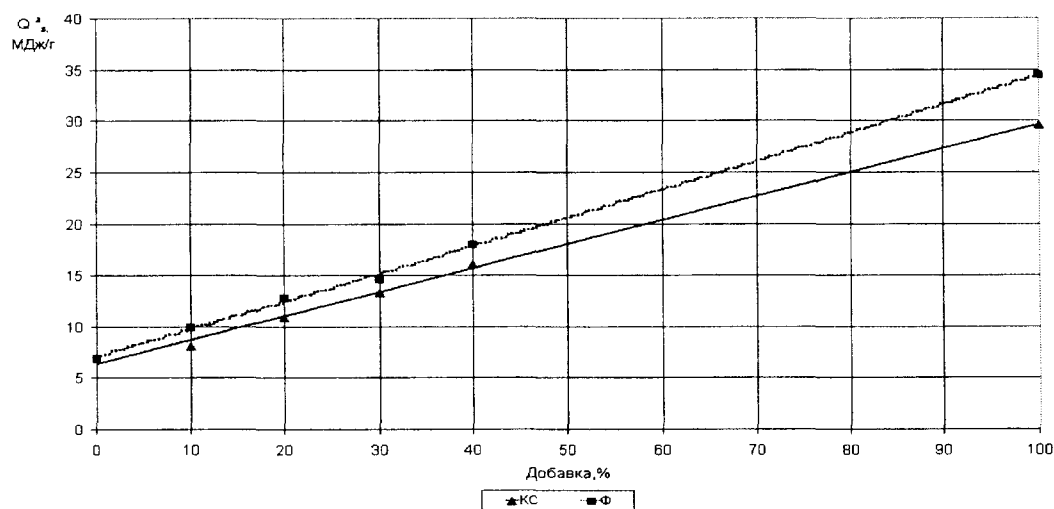


Рис. 5. Зависимость величины высшей теплоты сгорания смесей от величины и вида добавки отходов КХЗ

Как показывает опыт сжигания ТБО в топочных устройствах котлоагрегатов отечественных МСЗ [6], значительная часть бытового мусора не может быть эффективно использована при слоевом сжигании вследствие провала большого количества отходов через колосники топок и уноса части мусора потоками отходящих газов.

Существует несколько технологических решений данной проблемы. Одним, из которых является предварительное брикетирование отходов. Применительно к изучаемым смесям данный вид предварительной подготовки топлив представляется тем более предпочтительным, так как уже сейчас накоплен достаточно большой объём информации касающейся использования смолистых отходов КХЗ в качестве связующих веществ, при изготовлении брикетов на основе минеральных топлив.

Как известно брикетирование углей и других твёрдых минеральных топлив производится на прессах различных типов и конструкций. Наибольшее распространение получили вальцовые прессы с давлением прессования 10 – 50 МПа. В соответствии с поставленными задачами исследования была изготовлена опытная партия брикетов на лабораторном прессе с давлением прессования 10 МПа для различных вариантов процентного содержания отходов КХЗ. Соответственно опытная партия содержала брикеты следующих категорий брикетов: 90%+10%; 80%+20%; 70%+30%; 60%+40%.

В качестве базовых характеристик определяющих прочностные характеристики брикетов получаемых на основе смесей ТБО и отходов КХЗ использовались следующие показатели: сопротивление сжатию брикетов(RC), ударная прочность брикетов(ShI) и водопоглощение брикетов(X).

Испытание на сжатие является наиболее распространенным лабораторным методом оценки проч-

ности брикетов. Для пластичных материалов содержащих значительные количества связующих веществ, в нашем случае отходов КХЗ, при сжатии после перехода за предел пропорциональности; прочности появляются остаточные деформации, выражающиеся в укорачивании образца и увеличении его диаметра. Благодаря трению между опорными плитами пресса и основаниями образца затрудняются поперечные деформации у торцов образца; он принимает бочкообразную форму. Если исключить влияние трения у торцов образца, то хрупкий материал при сжатии будет раскалываться по плоскостям, параллельным действию силы. Метод определения прочности на сжатие косвенно характеризует величину сил сцепления в брикете, а в связи с высокой изменчивостью состава ТБО предел прочности на сжатие является весьма важным показателем.

Величина ударной прочности является одной из важнейших характеристик брикетированных минеральных топлив как товарного продукта. В частности её значение определяет условия транспортировки и хранения получаемых брикетов.

Водопоглощение брикетов в основном определяется гранулометрическим составом исходных смесей. Как и ударная прочность, водопоглощение определяет характеристики брикетированных топлив как конечного товарного продукта.

Испытания, проводились в соответствии с действующими ГОСТами. Результаты полученные по итогам испытаний опытной партии брикетов представлены в табл.3.2.

Таблица 2. Результаты прочностных испытаний брикетированных смесей ТБО и отходов КХЗ

Вид добавки	Добавка, масс., %				
	0	10	20	30	40
RC, МПа					
Кислая смола	0,36	0,69	1,214	1,845	2,438
Фусы каменноугольные	0,36	0,48	0,78	0,91	1,12
ShI, % масс.					
Кислая смола	2,21	31,45	64,78	84,35	96,81
Фусы каменноугольные	2,21	29,13	54,67	74,21	84,31
X, % масс.					
Кислая смола	68,54	28,32	15,63	8,26	6,12
Фусы каменноугольные	68,54	36,06	27,11	19,6	12,5

Анализ полученных результатов позволяет отметить следующие характерные особенности влияния добавок отходов КХЗ на прочностные характеристики:

- 1) Введение добавок отходов КХЗ в рабочие смеси в качестве связующего вещества значительно улучшает конечные прочностные характеристики топливных брикетов;
- 2) Очевидно, что характер изменения прочностных характеристик связанных с внесением отходов КХЗ носят не линейный характер;
- 3) Наибольший эффект добавки характерен для внесения кислой смолки в максимальной её концентрации, что закономерно для всех категорий рассматриваемых показателей.

Дериватография — один из методов комплексного исследования ископаемых топлив. С помощью дериватографа можно для одного и того же образца одновременно получать кривые ТГ, ДТГ, ДТА и Т. Конечный результат дериватографического определения, — дериватограмма отражает совокупность процессов деструкции и синтеза, протекающих при нагревании топлив.

Наряду с общим представлением о характере процессов, сопровождающих термическое разложение исследуемых образцов, метод дериватографии позволяет также производить количественные расчеты по определению кинетических параметров процесса разложения в условиях непрерывного повышения температуры. Применить кинетические расчёты, к таким комплексным топливным составам как RDF достаточно сложно и по этому большинство дериватограмм оценивающих, процессы их термолитиза, как правило, носят качественный характер. Именно с целью, изучения изменений качественных характеристик процесса разложения смесей ТБО и отходов КХЗ связанных с внесением последних, в соответствии с методикой описанной в п.п. 2.4. при постоянных условиях были получены дериватограммы (рис.6.) образцов следующих составов:

- 100 % ТБО – А;
- 75 % ТБО + 25% КС – Б;
- 75 % ТБО + 25% Ф – В.

Дериватографическому анализу были подвергнуты пробы массой 340 мг. Анализ производился на дериватографе Q-1500 фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдеи. Съёмка дериватограммы производилась при слабом токе воздуха на температурном интервале 10–1000°С в открытом керамическом тигле при скорости нагрева 10°/мин. В качестве эталона использовался образец с кварцевым пес-

ком. Относительная погрешность измерений составляла 2%.

Анализ кривых ДТА полученных дериватограмм показывает, что процесс термической деструкции образцов сопровождается реакциями как эндотермического, так и экзотермического характера, преобладающими реакциями являются экзотермические реакции.

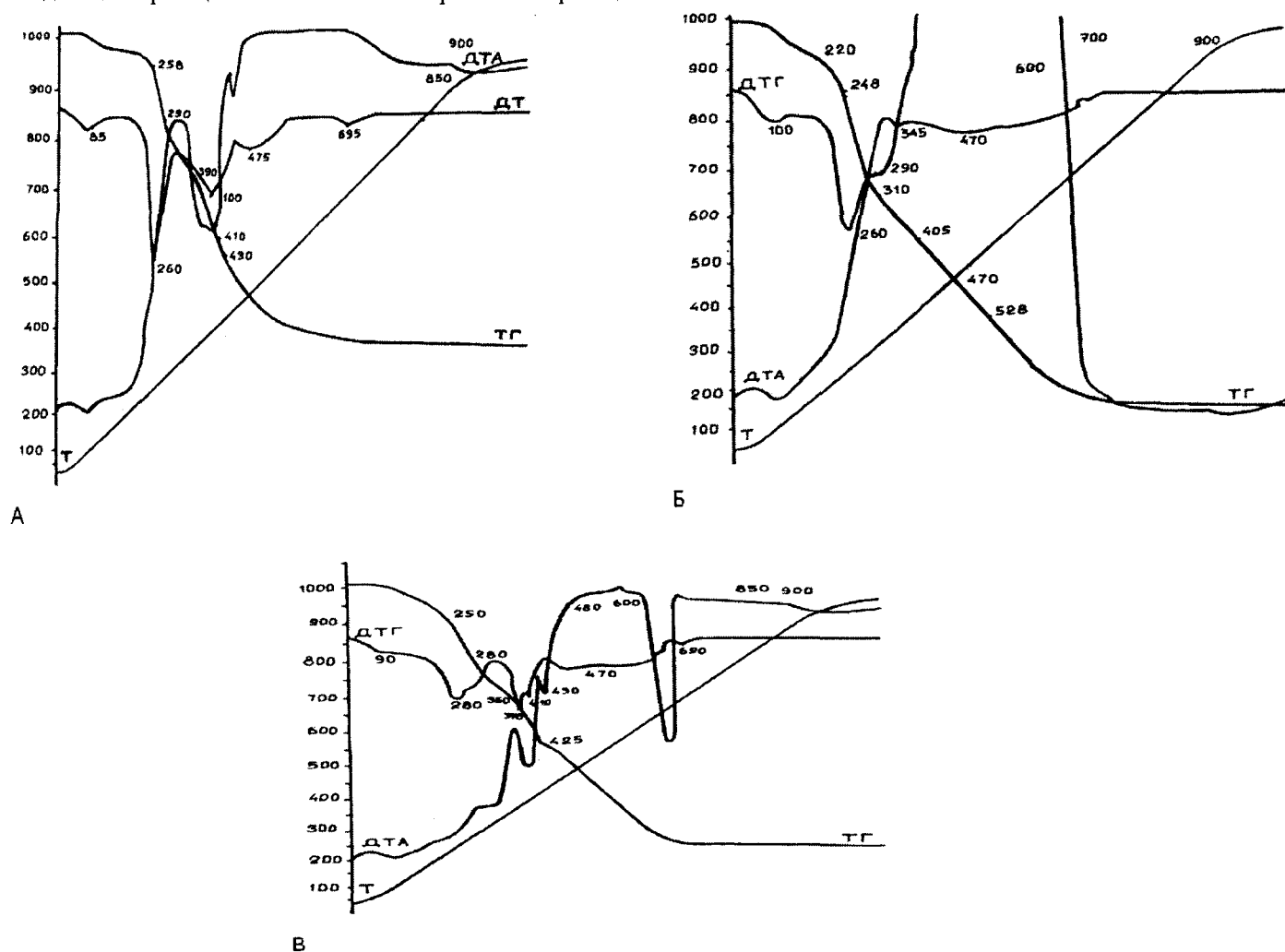


Рис. 6. Дериватограммы исходных смесей

В общем случае анализ кривой ДТГ произведённый по методике предложенной Фрименом и Кэрроллом[7] позволил разделить исследуемый процесс на шесть последовательных стадий, каждой из которых соответствует наличие эффекта на данной кривой. Численные показатели, характеризующие каждую из стадий, представлены в табл. 3 Следует отметить, что из таблицы исключены первые эффекты, соответствующие потере влаги исследуемыми образцами.

Таблица 3. Результаты анализа дериватограмм смесей с ТБО и отходов КХЗ

№ эффекта	2		3		4		5		6	
Вид добавки	t, C°	Δm, %	t, C°	Δm, %	t, C°	Δm, %	t, C°	Δm, %	t, C°	Δm, %
Отсутствует	260	5,8	380	26,5	400	30,5	475	43	695	52,3
Фусы	260	14,6	345	34,6	-	-	470	47,5	-	-
Кислая смола	250	1	380	31	410	36,4	470	44,7	690	66,8

Как видно из табл.3, характерным поведением отличается термическая деструкция образца, содержащего каменноугольные фусы. Отсутствие ряда эффектов, по-видимому, следует объяснить присутствием в образце коксовой мелочи. На рис. 7. приведена диаграмма, отражающая динамику изменения скорости потери массы образцов. Несмотря на комплексный характер топливных композиций достаточно просто можно выделить два основных этапа термического разложения. Первым является этап медленного горения (тления) сопровождающийся активным выделением летучих веществ, второй этап связан – с ламинарным горением смесей. Как вид-

но из рис. 7., скорость разложения проходит два «общих» максимума при температурах 260 и 380–420 °С. Анализ кривой ТГ позволяет сделать вывод о том, что температурным интервалом, на котором происходит основная потеря массы исходных образцов, является интервал температур 260–380 °С.

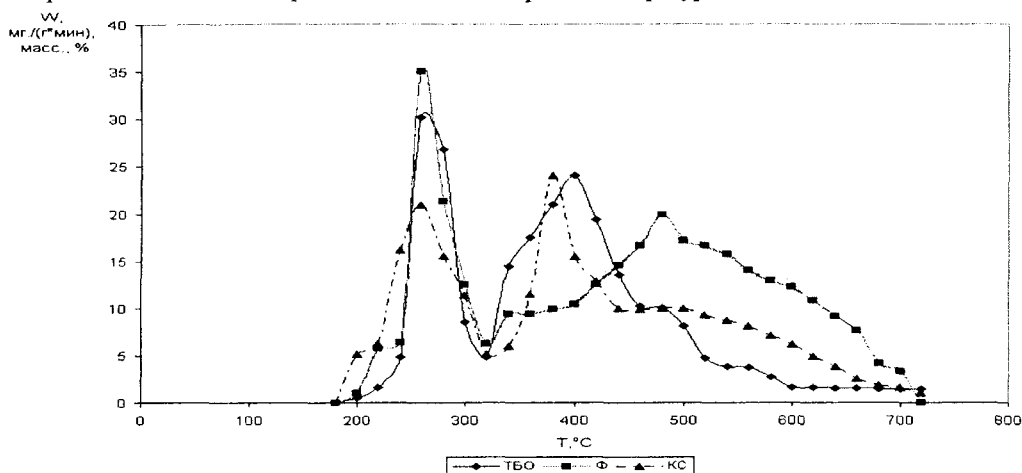


Рис. 7. Температурная зависимость изменения скорости потери массы для различных типов добавок отходов КХЗ

Использование количественного спектрального анализа в ИК-области позволило получить значительный объем материала по содержанию различных групп атомов и атомных группировок для различных вариантов добавок отходов КХЗ. Анализу подвергали как чистые вещества, так и их смеси в отношении 75% ТБО + 25% отходов КХЗ.

ИК-спектры исходных топливных смесей в таблетках с бромидом калия регистрировали на спектрометре UR – 20 в области 400 – 4000 см⁻¹. Для получения достаточно разрешенного спектра были опробованы различные варианты приготовления таблеток, отличавшихся процентным содержанием отходов и КВг и временем измельчения смеси. В качестве условий эксперимента были выбраны следующие условия: навеску смеси предварительно измельчали в агатовой ступке, затем готовили 1% смесь компонентов с КВг, перемешивали её в вибраторе в течение 30 мин. и прессовали в прямоугольные таблетки площадью 2,7 см² в разборной пресс-форме конструкции ВУХИН под давлением 5 т/см² в течении 3 мин.

Трудности, связанные с наложением на спектр отходов полос поглощения воды, адсорбированной бромидом калия, устранялись путём записи спектров вычитания. Последние были нормализованы к единой концентрации отходов в таблетке и рассчитаны в единицах оптической плотности. Относительные случайные погрешности метода получения ИК-спектров отходов для разных полос поглощения составило от 1,5 до 10,0 %.

Полученные ИК-спектры представлены на рис. 8., результаты следует интерпретировать следующим образом.

Полосы в области 3500–3000 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям О–Н групп в молекуле воды. Но неширокие полосы 3500–3400 см⁻¹ (рис. 3.13., а, б, г, д) – это «свободная» вода, которая удаляется стандартной сушкой при 105 °С. Широкая полоса 3000 см⁻¹ (спектр «в» – КС) – это «слабосвязанная» вода, т.е. её -ОН группы образовали многочисленные «объёмные» водородные связи; такая вода удаляется при более длительной сушке и более высокой температуре (120–140 °С). Характерно, что в смеси (ТБО + КС – спектр «д») эта широкая полоса исчезает, вместо неё вновь появляются неширокие полосы 3500–3400 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что в составе ТБО имеются компоненты, которые вытеснили воду из связанного состояния в свободное, т.к., по-видимому, являются более энергетически выгодными партнёрами для образования слабой водородной связи, чем -ОН группы воды. (Следует отметить дополнительно, что собственно водородная связь проявляется при 400 см⁻¹ – «в» – но для исследуемых смесей эта полоса не является характеристичной). Полосы в области 3200–2700 относятся к валентным колебаниям С–Н связи в алканах. При этом, чем эта связь более «кислая» (т.е. чем больше ионизирован атом Н) – тем полоса ближе к 3200, и наоборот. Полученные спектры, собственно, подтверждают, что более кислая среда в фусах («б», полоса 3070 см⁻¹) и в их смеси с ТБО («г» полоса 3050 см⁻¹); аналогичная полоса в кислой смолке («в»), видимо, перекрывается широкой полосой водородных связей 3000 см⁻¹. Наличие полосы 2210 см⁻¹ в кислой смолке («в»), отнесенная к валентным колебаниям С≡С связи, говорит о наличии в ней значительного количества ненасыщенных алифатических соединений. Близкая полоса 2060 см⁻¹ вероятнее всего относится к валентным колебаниям циан-фрагмента С≡N.

Наиболее интересно проследить за полосой С=О валентных колебаний карбонильной группы: 1730 см⁻¹ для ТБО («а»), 1690 для фусов («б») и 1700 для кислой смолки («в»). Её смещение вправо для сме-

сей ТБО + фусы (1640 см⁻¹, «г») и ТБО + КС (1625 см⁻¹, «д») свидетельствует о присоединении к этой группе фрагмента-акцептора при смешивании двух типов отходов.

Полосы 1600-1640 см⁻¹ относятся к сопряженным системам типа $[-C=O...N-H]$. При этом, в случае «смешивания» колебаний связи в молекуле (резонанс осцилляторов) полоса может расщепляться (1640 и 1600 см⁻¹, смесь ТБО + КС – «г»). Полосы в области 1460-1400 см⁻¹ – это валентные колебания связей $C=C$ и $C=N$ и деформационные колебания $C-H$ и $O-H$, которые для данных смесей не являются характеристичными.

В спектре ТБО («а») валентные колебания «тяжёлых» фрагментов $P=O$ (в PO_4H) и $S=O$ (в SO_3H) проявляются в области 1100-900 и 900-700 см⁻¹ соответственно. Эти полосы могут расщепляться, т.к. колебания двух $P=O$ или $S=O$ связей ($O=S=O$ или $O=P=O$) могут быть как синхронными, так и асинхронными. Поэтому в спектре ТБО («а») следует относить полосы 1110-1040 к колебаниям $P=O$, а 650 и 530 к колебаниям $S=O$ (т.к. фрагмент $S=O$ тяжелее). В смесях ТБО + Ф и ТБО + КС эти полосы в целом сохраняются, но смещаются, что свидетельствует об образовании слабых связей при смешивании разных видов отходов.

Таким образом, анализ полученных ИК-спектров даёт основания сделать вывод, что системы ТБО + Ф и ТБО + КС не являются чисто механическими смесями, а между их фрагментами имеет место образование многочисленных и многообразных слабых химических взаимодействий.

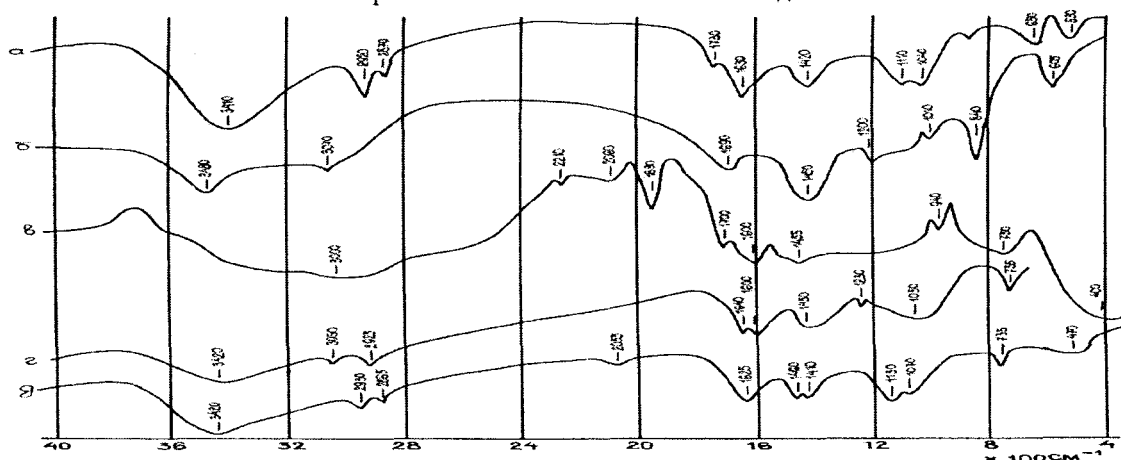


Рис.8. ИК-спектры образцов смесей ТБО и отходов КХЗ
а – ТБО; б – фусы(Ф); в – кислая смола (КС); г – ТБО + Ф; д – ТБО + КС.

РЕЗЮМЕ

У роботі проаналізована можливість спільної термічної переробки ТПВ і деяких видів смолистих відходів КХЗ. Показано характер впливу добавок кислій смоли сульфатних і бензолних відділень, а так само кам'яновугільних фусов на основні паливні характеристики сумішей. Обґрунтовано доцільність попереднього брикетування сумішей ТПВ і смолистих відходів КХЗ, представлені результати іспитів міцносних характеристик дослідженої партії брикетів. Викладено результати вивчення процесу термодеструкції зразків сумішей методом дериватографії, представлені результати ІЧ спектроскопії.

SUMMARY

In work the opportunity of joint thermal processing MSW and some kinds of resinous waste products of coke-plant is analysed. Character of influence of additives sour resin sulphatic and benzole branches, and as coal pitch on the basic fuel characteristics of mixes is shown. The expediency of preliminary bricketing of mixes MSW and resinous waste products of coke-plant is proved, results of tests firming characteristics of an experimental batch of briquettes are submitted. Results of studying of process destruction samples of mixes to a method derivatography are stated, results of their IR-spectroscopy are submitted.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Belton T., Roundy R., Weinstein N. // Environment. 2002. V. 28, № 9. P.121-139
2. Беньямовский Д.Н. Сжигание и пиролиз твердых бытовых отходов // Жил. и коммуна. хоз-во. – 1993. – № 6. – С.28-29.
3. Travis C.C., Hattermer-Frey H. A. // Chemosphere. 2000. V.16, № 10/12. P. 2331-2342
4. Проблема переробки і утилізації твердих побутових відходів в Україні та шляхи її вирішення // В.М.Липицький, О.О.Борисовська, О.М.Катічев. Проблеми сбора, переработки и утилизации отходов. Сб. науч. статей, О.: ОЦНТЭИ, 2004 – с.248
5. Косцов Е.Н., Рыжавский А.З., Осипенко В.Д., Тканов Е.А. О мусоросжигании в Украине // Экотехнологии и ресурсосбережение – 1997 – № 6 – с.65 – 68
6. Сигал И.Я., Кирилюк Н.И., Домбровская Э.Н. Проблема мусоросжигания в Украине // Экотехнологии и ресурсосбережение – 1997 – № 1 – с.64 – 68
7. Bilitewski B., Hardtle G., Marek K. Abfallwirtschaft. Berlin: Springer – Verlag, 1994, pgs. 2-17

Надійшла до редакції 15.06.2005 р.

СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ

УДК 004.896

САПР ПАРОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК СПРУТ КАК ПРОТОТИП ПОСТРОЕНИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ САПР В ТЕХНОЛОГИИ МЭО

А.В. Григорьев

Донецкий национальный технический университет

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время можно выделить два класса технологий построения САПР. Это, во-первых, технологии построения САПР общего назначения и крупных промышленных проблемно-ориентированных САПР и, во-вторых, технологии построения интеллектуальных САПР. Второй класс в силу своей недостаточной развитости пока не может претендовать на роль широко востребованных САПР, а САПР первого класса имеют недостаточный уровень «интеллектуальности». Рассмотрим их детальнее.

Краткий обзор технологий построения САПР общего назначения

Среди САПР общего назначения и крупных промышленных проблемно-ориентированных САПР можно назвать для примера комплексы T-FLEX [1], AUTOCAD, семейство пакетов САПР фирмы Autodesk, САПР проектирования вычислительных средств на кристаллах Cadence Design System [2], ряд архитектурных систем и прочие. Анализ достоинств рассмотренных пакетов позволяет сформировать следующий набор требований к САПР, обеспечивающий необходимый уровень стандартных возможностей:

- Наличие внутренней математической модели;
- Взаимосвязанность математических моделей и чертежей;
- Параметрическое проектирование и т.д.

Модели проектирования включают:

- 1) Модель объекта, т.е. ряд параметров и математическую модель, связывающую параметры,
- 2) Модель проекта, т.е. модель конкретного объекта, связывающую расчетами через мат. модель конкретные значения параметров;
- 3) Графическую модель, т.е. чертеж как отражение совокупности конкретных решений, составляющих проект; данная модель автоматически формируется по математической модели.

Возможности графической модели должны включать: средства формирования различных видов и срезов; поиск следующего примитива; регулирование видимости примитивов (скрытый/видимый); моделирование поверхностей; тонирование поверхностей; необходимость избежать возможных коллизий; учет необходимых зон изоляции; средства выполнения прочностных расчетов и т.д.

Модельные уровни объектов, поддерживаемые САПР, включают структурный, функционально-логический, количественный уровни. Уровни моделей отличаются используемым математическим аппаратом – от теории графов до дифференциальных уравнений в частных производных. Создание полной системы взаимосвязанных модельных уровней является актуальной задачей.

Задачи, решаемые САПР, включают проектирование новых объектов и реконструкцию старых объектов. Проектирование новых объектов может выполняться либо на базе типичных решений, либо путем изобретения новых решений. Задача реконструкции, как правило, рассматривается как модификация ранее спроектированных объектов [1,3] и решается путем параметризации проектов. Задача параметризации предполагает изменение ряда параметров проекта (входных требований, выходных характеристик) и формирование с помощью мат. модели новой модели проекта и новых чертежей. От методов параметризации существенно зависит эффективность САПР.

К недостаткам названных САПР можно отнести низкий уровень использования возможностей методов искусственного интеллекта – баз знаний, логического вывода и т.д. Главный недостаток рассмотренных выше систем с точки зрения «интеллектуализации» процесса проектирования и создания новых проблемно-ориентированных САПР заключается в том, что имеющиеся в них «интеллектуальные» элементы:

- не учитывают наличие ряда эвристических методик проектирования, в том числе и реконструкции,
- не позволяют создавать базы знаний для любой предметной области, обучаться на небольшом числе сложных апробированных решений – прототипов и т.д.

Краткий обзор технологий построения специализированных интеллектуальных САПР

Среди многочисленных проблемно-ориентированных САПР, имеющихся в настоящее время, можно выделить интеллектуальные САПР, обладающими теми или иными интеллектуальными возможностями, повышающими эффективность труда проектировщиков. Можно выделить чисто интеллектуальные САПР, использующие только интеллектуальные методы представления знаний, а так – же гибридные системы [4], включающие как ин-

интеллектуальную компоненту, так и компоненту по работе с обычными методами представления моделей. Среди названных экспертных систем имеются, например, система МАВР-ЭС (гибридная) [4], система выбора конфигурации вычислительных устройств R1 [5], система «Тропик» [6], система предварительного структурного проектирования высотных зданий HI-RISE [7], ее развитие DESTINY [8], система проектирования механических устройств DOMINIC [9] и прочие, а так же инструментальные оболочки, предназначенные для создания конкретных интеллектуальных САПР, например, оболочка для создания экспертных систем в области строительного проектирования BUILD [10] и другие. Имеется даже концепция построения оболочек для формирования инструментальных оболочек для создания интеллектуальных САПР [11]. Названные системы позволяют: учесть наличие ряда эвристических методик проектирования, в том числе и реконструкции; создавать базы знаний для различных предметных областей; обучаться и т.д.

Следует отметить, что интеллектуальная компонента названных САПР пока практически ориентирована только на начальный этап проектирования объектов, как правило, ориентируясь на структурный уровень проектирования [11] и очень редко – на функционально-логический [12].

К недостаткам названных интеллектуальных САПР (И САПР) можно отнести:

- отсутствие детально разработанной формальной (т.е. не эвристической) методики для представления системы уровней знаний об объекте;
- отсутствие инструментальных средств для построения продукций, ориентированных на текстовое представление моделей объектов и т.д.

Технология мета-эвристических оболочек

Автором в работах [13-24] предложена концепция мета-эвристической оболочки (МЭО), ориентированная на автоматизацию построения интеллектуальных САПР. Данная концепция позволяет преодолеть ряд недостатков существующих интеллектуальных САПР и решить ряд задач, актуальных для САПР, более эффективным путем. Главные отличия технологии МЭО от вышеназванных средств построения интеллектуальных САПР таковы:

- 1) Построение иерархии модельных уровней структур и функций объекта проектирования на базе декомпозиции НЕ-факторов различных типов в форме семиотической модели и на базе физической семантики предметной области;
- 2) Использование языков спецификаций для представления моделей объектов;
- 3) Использование вычислительных моделей и программирования в ограничениях как методов построения функций;
- 4) Использование порождающих грамматик с определенными над ними дополнительными продуктами как средства представления знаний, а теоретико-множественных операций над грамматиками – как средства манипулирования знаниями;
- 5) Использование двух альтернативных путей к построению интеллектуальных САПР в среде оболочки как экспертной системы: а) создание И САПР с «нуля» на основе собственного внутреннего языка спецификаций оболочки; б) создание интеллектуальной надстройки над существующими проблемно-ориентированными САПР для синтеза решений на языке данного САПР;
- 6) Использование методики создания языковых интерфейсов с проблемно-ориентированными САПР для обеспечения накопления знаний и верификации синтезированных решений.

Исходя из особенностей МЭО, можно говорить уже не о гибридной, а полностью интеллектуальной САПР, позволяющих представлять модели объектов не только структурного уровня, но и функционально-логического и количественного уровня методами, относящимися к теории искусственного интеллекта. Следует отметить также, что ранее автором был разработан интеллектуальный проблемно-ориентированный САПР, предназначенный для проектирования и реконструкции паро-газовых установок (ПГУ) в энергетике – СПРУТ [25-26]. СПРУТ по своим возможностям являлся одновременно как прототипом интеллектуального САПР, создаваемого по технологии МЭО, так и – полигоном для приложения различных возможностей МЭО. Т.о., система СПРУТ может рассматриваться как:

- 1) САПР, построенная на общих принципах, на которых создаются САПР в МЭО, в частности по таким пунктам:
 - создание системы постпроцессоров для связи с другими САПР, имея целью выполнение задач документирования, редактирования, модельного анализа моделей ПГУ, построенных в СПРУТ;
 - использование программирования в ограничениях (вычислительные недоопределенные сети) для автоматизации формирования моделей объектов проектирования в МЭО;
- 2) САПР, используемая для построения над ней интеллектуальной надстройки, т.е. системы синтеза программ на внутреннем языке системы СПРУТ (т.е. языке ЛИСИ), в частности:
 - имеется одна из версий МЭО, ориентированная на синтез моделей ПГУ на внутреннем языке оболочки с последующим переводом описания полученной модели на ЛИСИ;
 - имеется надстройка над СПРУТ, как проблемно-ориентированным САПР, обеспечивающая

синтез моделей ПГУ на ЛИСП;

3) САПР, имеющая ряд возможностей, не описанных ранее в работах по теории построения МЭО, т.е. дополняющих общую концепцию МЭО, в частности: работа с полным комплексом модельных уровней представления объектов проектирования; решение задач реконструкции и параметризации; работа с графическими объектами.

Целью статьи является: 1) Исследование САПР СПРУТ на эффективность методов организации САПР, принятых в МЭО, и методов организации интеллектуальных надстроек над проблемно-ориентированными САПР; 2) Изложение ряда положений, доопределяющих концепцию МЭО методами и средствами, имеющимися в СПРУТ, т.е.: работу с графикой, чертежами; использование вычислительных моделей; создание языковых интерфейсов и постпроцессоров; работа в среде комплекса проблемно-ориентированных САПР.

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

1. Общая характеристика САПР СПРУТ

Общая структура САПР СПРУТ показана на рис. 1. Перечислим важнейшие элементы концепции МЭО, реализованные в СПРУТ:

- наличие ряда интерпретаторов (постпроцессоров) внутренней семантической модели во внешний язык представления моделей систем моделирования различных САПР;
- представление внутренней модели семантической сетью фреймов, рассматриваемой в комплексе с библиотекой базовых соответствий (ББС) как вычислительная модель, обеспечивающая возможность редуцирования неопределенностей во внутренней модели за счет работы вычислительной сети;
- наличие грамматики языка внутреннего представления объекта проектирования, т.е. ПГУ;
- построение вычислительной модели на основе средств ЛИСА;
- использование распознающей системы для построения моделей ранее спроектированных объектов по разработанному варианту структурно-лингвистического метода.

Общая структура базы данных (БД) системы СПРУТ включает в себя: БД чертежей, БД элементов данного чертежа, БД типов элементов. БД типов элементов чертежа включает в себя отдельные библиотеки для различных классов элементов, в частности, это: трубы, арматура для труб, оборудование, строительные конструкции. Компонент базы данных элементов чертежа включает в себя две составляющие: вычислительную топологическую модель (ВТМ) и графическую модель. Модель проектируемого объекта в СПРУТ представляет собой два файла, собственно графическую модель чертежа, т.е. DWG-файл и языковую модель объекта. Для формального языкового представления видеообразов элементов и чертежа в целом используется подмножество языка АВТОЛИСП.

2. Вычислительные модели, программирование в ограничениях как метод представления функциональных моделей в СПРУТ

Отличием построения моделей функций в СПРУТ является ориентация на метод обобщенных вычислительных моделей и метод программирование в ограничениях. Данные методы, с одной стороны, позволяют наиболее эффективно решать задачи параметризации, а, с другой стороны, обеспечивать наиболее гибкий аппарат представления функций в САПР.

2.1. Общие теоретические положения

2.1.1. Базовая теория вычислительных моделей (по Тыгу [32]) включает такие положения:

- определяется постановка задачи: «дано – параметры» – «получить – параметры»;
- выполняется синтез программы по задаче, т.е. код алгоритма на некотором языке, который и может решать данную задачу при любых исходных данных;
- задачу ставит пользователь, исходя из своих целей;
- основа подхода – вычислительная сеть – система узлов, которые составляют данные, связанные между собой вычислениями, т.е. формулами;
- имеет место задача выбора пути от «дано» к «получить»;
- основа подхода – формирование по ряду исходных формул т.н. «вычислительных схем», где по ряду входных параметров формируется один – искомый, задействованный в требуемой цепочке вычислений;
- приложения – решение математических задач, например геометрических задач.

2.1.2. Программирование в ограничениях (по Нариньяни [33,34]):

- имеется та же вычислительная сеть (старое название данной теории – «вычислительные недоопределенные динамические сети») [33];
- с узлами связаны не значения «знаю», «хочу знать», а область определения как подмножество значений, заданное системой ограничений (двухсторонние, односторонние, набор интервалов);
- система формульных отношений – та же самая;
- меняется постановка задачи «есть текущее недоопределенное состояние сети», «найти новое состояние, когда все ограничения соотношены между собой»;
- меняется процесс вывода, для чего предлагается новый алгоритм перерасчета (многократный

пересчет в разные стороны, с некоторым критерием выбора пути) и доказывается его сходимость;

- на базе технологии стоятся пакеты, например UniCalc;
- вводится новое название «программирование в ограничениях» [34].

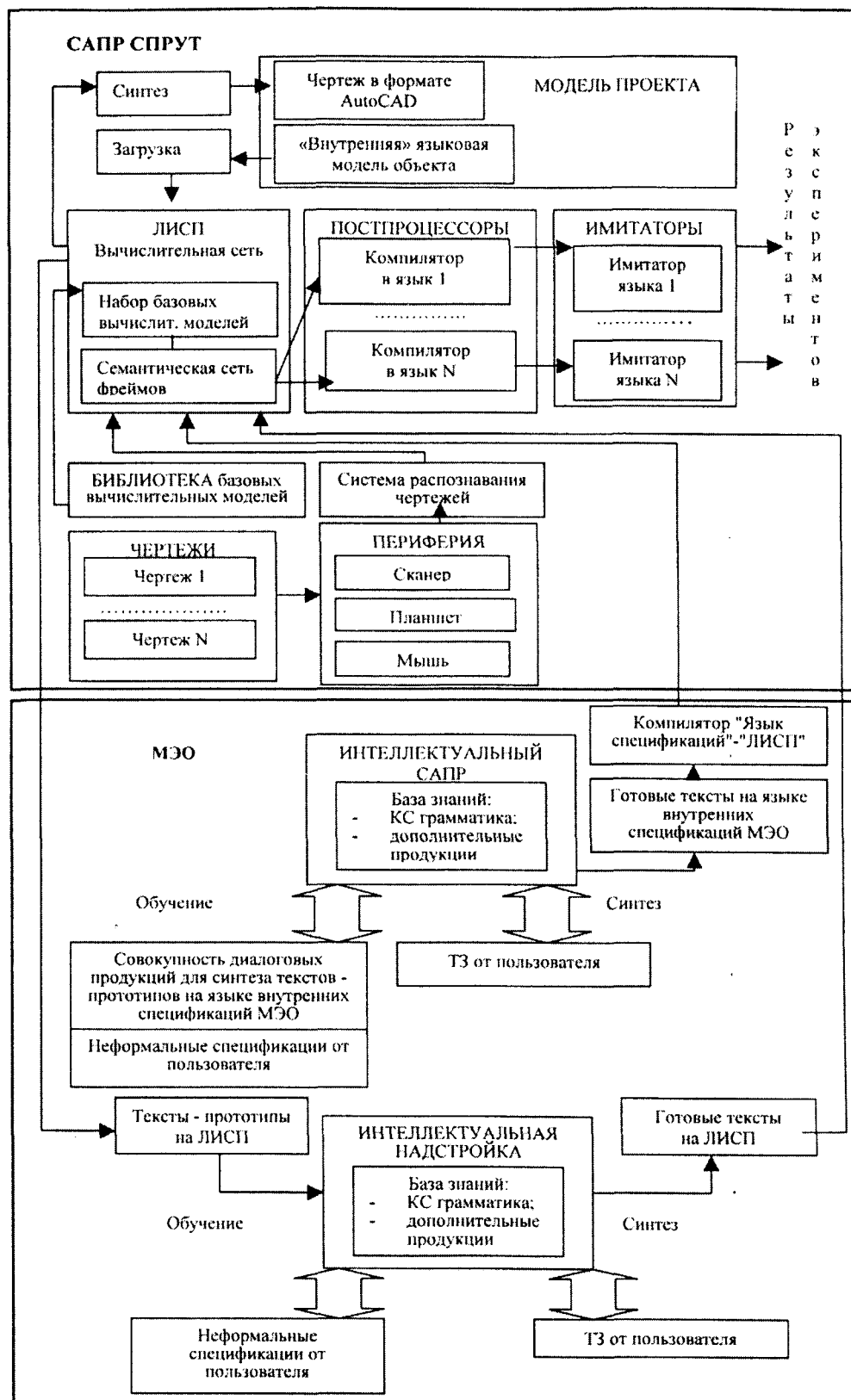


Рис. 1. Общая структура САПР СПРУТ

2.2. Вычислительные модели в СПРУТ

2.2.1. Используемый в СПРУТ вариант вычислительных моделей таков:

- постановка задачи: значения «определены», «не определены», сложившиеся в модели объекта проектирования динамически;
- синтез по постановке задачи алгоритма (программы), доопределяющего значения шпаций в фреймах, заданных на языке ЛИСП;
- задачу ставит пользователь, но только в общем виде (уточнить все, что можно), без указания «дано – получить», что типично для программирования в ограничениях;
- система сама автоматически, исходя из сложившейся ситуации, ставит задачу в форме «дано» – «получить» и ищет пути ее решения;
- вычислительная сеть – сеть фреймов, связанных между собой вычислениями, формулы имеют специализированный вид (однородные, простые);
- приложение моделей – решение конкретной математической задачи «параметризация в САПР в условиях задач реконструкции и прямого диалогового проектирования».

2.2.2. Особенности представления вычислительных топологических моделей

Рассмотрим методы параметризации чертежей и математических моделей, принятые в СПРУТ. Различаются такие типы вычислительных топологических моделей для труб: 1) соответствия стыков двух труб, связанных между собой; 2) соответствия стыков одной трубы. Вычислительная *топологическая* модель труб включает: 1) список из списков свойств концов труб, таких как: координаты, нормаль и радиус конца, наличие фланца; 2) функциональную модель взаимной зависимости элементов списков. Для случая использования вычислительной сети для расчета геометрических и территориальных свойств элементов структурной модели имеются отличия в способе ее трактовки и применения. Вычислительная модель используется нестандартным путем – не для поиска одного возможного пути решения задачи от данных условий до цели и последующего синтеза программы по структуре и набору базовых соответствий, а для доопределения модели.

Условие задачи («дано») в данном случае объединяет частично определенные параметры элементов трассы труб, которые могут располагаться как в начале трассы, так и в любом ее месте. Общей целью («получить»), входящей в постановку задачи, в этом случае, является доопределение всех неопределенных свойств модели до конца. Т.о., на входе вычислительной модели – текст описание объекта, где имеет место неопределенность некоторых параметров модели, а на выходе – модифицированная программа, где часть неопределенных параметров уже доопределена. Программа в данном случае – это ЛИСП файл описания модели. На базе данной программы интерпретатор, составляющий часть системы СПРУТ, формирует описание структуры объекта на языке графических образов, т.е. на языке описания чертежа. Интерпретатор использует библиотеку графических модулей для элементов трассы.

Язык описания модели представляет собой некоторый обобщенный список, включающий в себя в качестве подсписков такие списки: 1) список элементов; 2) список свойств элементов; 3) список связей между элементами. Данный язык списков ссылается на библиотеку базовых соответствий для различных типов связей между элементами. Программа на данном языке по существу и является основой вычислительной модели, поскольку задает все возможные пути определения неопределенных параметров по ранее определенным.

Процесс моделирования на вычислительной сети в такой форме описания представляет собой итерационный процесс многократного прохождения по трассе трубопровода, который заканчивается в том случае, если при прохождении по трассе больше не возможно доопределить не одно свойство элементов. Возможна постановка и частичной цели решения задачи, т.е. отрисовка только части изображений для элементов, имеющих полностью определенный набор геометрических и территориальных соответствий. То есть предполагается, что степень доопределения модели может быть любая. Момент вызова доопределения может специально выбираться пользователем по желанию.

3. Детальное описание метода построения структурной и функциональной модели в СПРУТ

3.1. Структурная и функциональная модель объектов в технологии МЭО

Основой модели объекта проектирования САПР СПРУТ [20,19] является технология описания объектов в технологии МЭО. Система уровней модели предметной области для интеллектуальных САПР в технологии МЭО задана семиотической моделью (СМ) $F = \langle T, C, A, P, r, b, g, d \rangle$. Сигнатура Т СМ предмета любого уровня включает отношения: Блок, Свойство и значение Граница блока, Связь, Среда, Тип, Массив, Шкала, Агрегация, Обобщение, Функция. В состав аксиом А СМ входят:

- 1) глобальные аксиомы N для СМ (ГА»N»), задающие обязательный уровень КМ ПрОб МЭО;
- 2) общие аксиомы N для СМ (ОА»N»), задающие отношение, семантически верное для любого уровня СМ;
- 3) локальные аксиомы N уровня К (ЛА»К.N»), задающие отношение, семантически верное только для одного уровня СМ.

Общие аксиомы СМ

ОА1. $\exists = \{ \exists B_1, \dots, B_k, Nil \}$, где: *Nil* – неопределенный элемент без имени и структуры; $\exists$ – элемент, обратный к $\exists$.

ОА2. Для списка $\{B_i\}$ определяется ряд шкал $Ш_j$. Номер «1» имеет $\exists$ и — последний номер — *Nil*. На $\{Ш_j\}$ определяется мера, $d=R(B_{i1}, B_{i2})$.

ОА3. Множество системообразующих блоков, связей, границ и свойств любого уровня включает один элемент с именем в списке декомпозиции типов блоков и типов свойства.

ОА4. Модели подблоков наследуют набор свойств и связей от блока (в соответствии с объектно-ориентированным подходом).

ОА5. Каждому блоку однозначно соответствует «собственное» свойство (потенциал).

ОА6. Множество «новых» связей определяется декартовым произведением всех подблоков, имеющих одни и те же типы (идентификаторы) свойств и расположенных на противоположенных концах «старой» связи.

ОА7. Условие существования связей между блоками: $B_o(d_1, d_2): d_1 < R(B_i, B_j) < d_2$ при всяких B_i, B_j .

ОА8. Совокупность моделей блоков, свойств и связей уровня образует *прототип* модели предмета.

Глобальные и локальные аксиомы СМ

1. ГА1 — уровень исходной модели.

СВЯЗЬ «C0» ПО «NIL»



Рис. 2. Изначальное представление модели предмета

Представляет собой необходимый уровень, служащий для создания дальнейшей схемы описания.

2. ГА2 — уровень задания времени – блока и свойства.

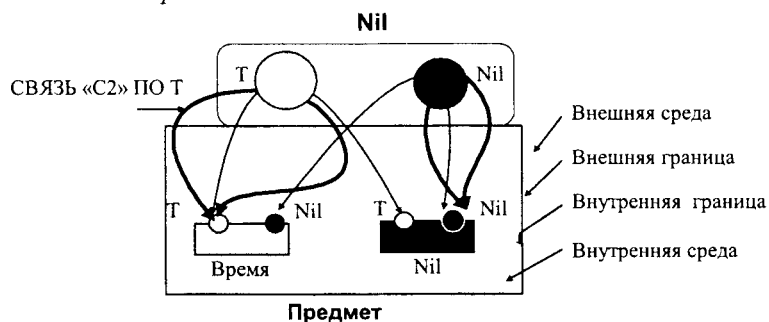


Рис. 3. Уровень ввода времени как свойства и блока

Так же представляет собой необходимый уровень, служащий для создания дальнейшей схемы описания, а точнее – жизненного цикла предмета. Предполагает наличие в среде предмета блока «внутренняя граница». Цель введения такого блока – описание внутренней среды блока, подвергающегося декомпозиции, – как замкнутого комплекса блоков.

3. ГА3 — уровень значений свойства времени и моделей пространств.

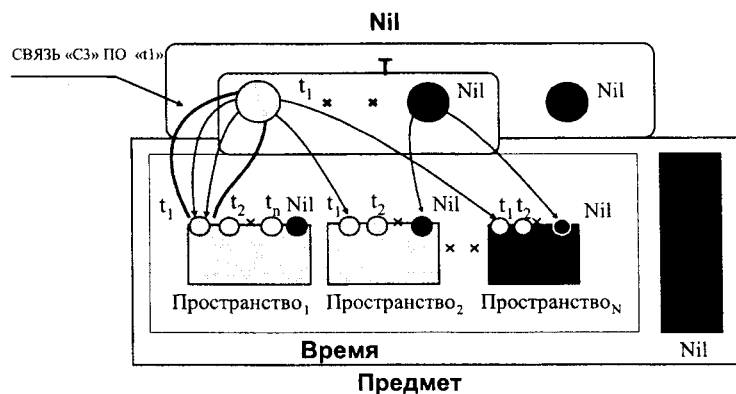


Рис.4. Уровень определения моделей пространств

Представляет собой уровень ввода множества пространств – моментов времени, задающих жизненный цикл объекта. Определяются связи между пространствами – моментами времени. Число связей определяет глубину зависимости событий по временной оси.

4. ГА4 — уровень точек пространства и их идентификаторов.

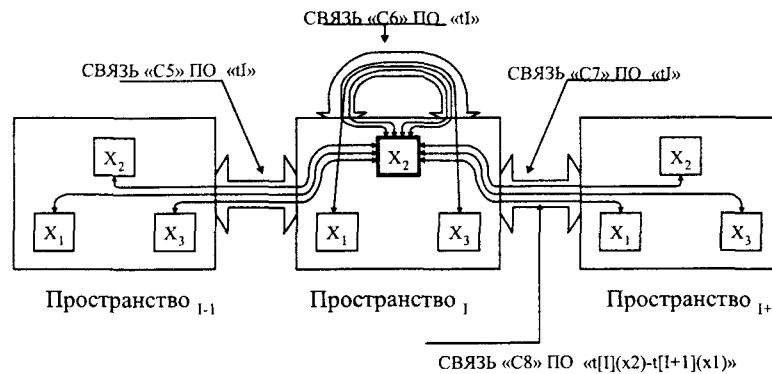


Рис. 5. Фрагмент совокупности связей ПТ

Представляет собой уровень ввода множества пространственных точек для каждого пространства – момента времени. Определяется список связей каждой ПТ с прочими ПТ как из своего пространства, так и из «чужих» пространств. Число связей определяет окрестность, в которой имеется зависимость ПТ друг от друга.

5. ГА5 — уровень «простых» свойств и внутренних функций (ВФ) ПТ.

Представляет собой уровень задания конкретных идентификаторов свойств для пространственных точек. Производит декомпозицию связей между ПТ на связи по свойствам.

6. ГА6 — уровень значений «простых» свойств и «кортежей» функций.

Представляет собой уровень задания конкретных значений для свойств и определения комбинации свойств базового блока как «кортежа» функции (строки из табличной функции).

Комментарий к технологии описания.

1) К общей характеристике модели.

Предлагаемая технология описание моделей объектов ориентирована на:

- структурный уровень;
- функционально-логический уровень, т.е. уровень дискретных значений свойств;
- количественный уровень непрерывных значений, подуровень количественных макромоделей с сосредоточенными параметрами (алгебраические и простые дифференциальные уравнения, рассмотренные с точки зрения численных методов решения) [21];

2) К структурной модели.

В случае отсутствия сведений о жизненном цикле объекта экспертом вводится просто модель объекта для некоторого неопределенного момента времени. Уровень ввода пространственных точек, а так же уровень ввода свойств пространственных точек могут иметь произвольное число подуровней декомпозиции как ПТ на более мелкие ПТ, так и свойств – на более мелкие подсвойства. Особенность структурной модели – явный ввод неопределенного элемента в состав блоков и свойств как основы дальнейшего уточнения модели структур.

3) К модели функций.

Избранный принцип примата микромоделей (т.е. максимально точной модели базового самого детального уровня) над макромоделью (огрубленной моделью вышележащего уровня) [19] в процессе моделирования приводит к тому, что реальные функции сосредоточены только в базовых блоках. Функции определяют зависимость для единственного собственного свойства – потенциала данного базового блока от «чужих» потенциалов, имеющих на границе блока. Функции такого вида представляют собой готовые расчетные схемы для метода вычислительных моделей. Совокупность таких функций составляет полную вычислительную сеть, обеспечивающую произвольный порядок расчета значений свойств базовых блоков друг от друга. Зависимость значений вышележащих свойств, которые ранее были повергнуты декомпозиции на более мелкие структуры данных, от значений базовых свойств задается простым кодированием значений вышележащего свойства некоторой комбинации значений нижележащих свойств. Совокупность таких кодировок для некоторого вышележащего свойства может так же иметь вид функции – расчетной схемы, но предназначенной уже для вычисления значений вышележащих свойств от значений нижележащих свойств.

Прямое задание значения вышележащего свойства есть фактическое задание комбинации значений нижележащих свойств. Конкретные функции, как для базовых блоков, так и для функций – кодировок могут быть получены путем обобщения жизненных циклов или же введены экспертным путем в аналитической форме [21].

3.2. Сеть фреймов в СПРУТ как модель структуры объекта в МЭО.

Совокупности параметров некоторого структурного элемента, рассматриваемых как шпации, объединяются в группы, т.е. фреймы. Фреймы связаны некоторыми отношениями в сеть. Отношения над фреймами делятся на два типа:

- 1) математические формулы, заданные над параметрами, составляющими фрейм;
- 2) отношения агрегации простых фреймов в более крупные фреймы. Простейший фрейм носит наименование «характерная точка» (ХТ).

ХТ – это центр сосредоточения всех функций в структурной модели объектов в САПР. Фактически это – идентифицируемая точка в пространстве, заданная как совокупность трехмерных координат точки и ряда ее свойств. Список свойств ХТ определяется контекстом, где она находится, т.е. устройством.

Пример свойства ХТ трубы: тип стыка (фланец, сварка,...), диаметр, нормаль стыка и т.д. Свойства ХТ – это собственные потенциалы физической точки из модели структур МЭО. Фактически же ХТ – это сложный объект и распадается на ряд базовых блоков (ББ), число которых не меньше числа собственных свойств ХТ. Каждый из таких ББ есть модель расчета некоторого свойства через другие свойства данной ХТ, а так же свойства других ХТ, связанных с данной ХТ. Т.о., имеется ББ «диаметр», «тип стыка» и т.д. Блок «нормаль стыка» сам является сложным блоком и распадается на ряд подблоков, являющихся ББ, задающих функции для расчета координат второго конца единичного вектора, начало которого совпадает с координатами собственно ХТ. Функциональная модель ББ – это базовая функция вычислительной сети.

Функциональная модель ББ задает меру влияния чужих потенциалов на свой. Значения свойств могут присваиваться проектантом при вставке устройства в объект проектирования или определяться автоматически после образования стыков в данной точке с другим устройством. Значение свойства может быть изначально неопределенно. На базе ХТ, как базового фрейма, рассматриваются более сложные фреймы: устройство, объект, проект.

Устройство – это именованная упорядоченная группа ХТ. Устройство имеет дополнительный набор собственных свойств. Устройства делятся по типам и подтипам, они отличаются: типами используемых ХТ, имеющих различный набор свойств; числом ХТ разных типов; набором свойств устройства в целом; типами и числом мат. моделей. Пример устройств: труба прямая, арматура типа 1 и т.д. Структурная модель устройства включает: общий список ХТ, необходимых для ориентации объекта в пространстве и обеспечивающих синтез его графической модели; подсписок ХТ, рассматриваемых как потенциальные точки стыков (ТС) устройств между собой; свойства объекта в целом как ряд дополнительных ХТ.

Функциональная математическая модель устройства связывает между собой пространственные координаты и свойства отдельных ХТ. Функциональная модель устройства есть вычислительная подсеть, связывающая зависимостями свойства некоторой совокупности ТХ.

Структурная модель так же подразумевает наличие некоторой специфической ХТ – внутренней границы блока-устройства. С внутренней границей устройства связана функциональная модель, определяющая зависимость значений свойств внутренних блоков со значение свойства трубы как единого целого. В данном случае таким свойством есть тип трубы «прямая» и т.д. Связи, возникающие между ХТ, составляющими устройство, подчиняются при этом некоторым ограничениям по расстоянию в пространстве некоторых измерений. Различные типы связей, возникающие между ТХ, отличаются: набором измерений, в котором упорядочены ХТ; расстояниями; составом передаваемых собственных потенциалов по связи. Например, рассмотрим тип связи между обычными ХТ и внутренней границей устройства. Тип связи между ХТ в этом случае – не пространственный в обычном смысле слова. Данное пространство это – внутриустройственное пространство. ХТ взаимодействует с устройством, если расстояние между ней и устройством меньше некоторой величины по некоторому измерению, составляющему упорядочивание на шкале «принадлежность к данному устройству». Т.е. расстояние между устройством и его ХТ по измерению «принадлежность к устройству» – «ноль». В этом случае все потенциалы ХТ входят в связь с устройством. Устройство на внешней границе имеет ряд собственных потенциалов, соответствующих потенциалам внутренних ХТ и составляющих возможные точки стыков. Т.о., на внешней границе устройства имеется ряд групп потенциалов, которые можно условно назвать «ХТ». Посредством данных «ХТ» устройство связывается с другими устройствами через точки стыков. Посредством внутренней границы устройства различные ХТ через функцию блока «внутренняя граница» связываются между собой по значениям параметров. На рис. 6 показана упрощенная структурная модель трубы.

Объект есть именованный упорядоченный список связанных между собой устройств. Объект так же имеет список собственных свойств. Возможные типы объектов: трасса трубопровода; набор строительных конструкций. Объектов в проекте может быть множество.

Структурная модель объекта включает: список устройств; список ХТ, необходимых для ориентации объекта в пространстве и синтеза графической модели объекта; подсписок ХТ, рассматриваемых как потенциальные точки стыков (ТС) объекта; свойства объекта в целом.

Функциональная модель объекта есть вычислительная подсеть, связывающая свойства ряда устройств, включая и сам объект, как специфическое устройство. Специфическое устройство (т.е. объект) – это внутренняя граница блока-объекта. Т.о., функциональная математическая модель объекта есть вычислительная подсеть, связывающая модели устройств между собой (включая собственно модель проекта как структурную единицу) посредством точек стыка (ТС).

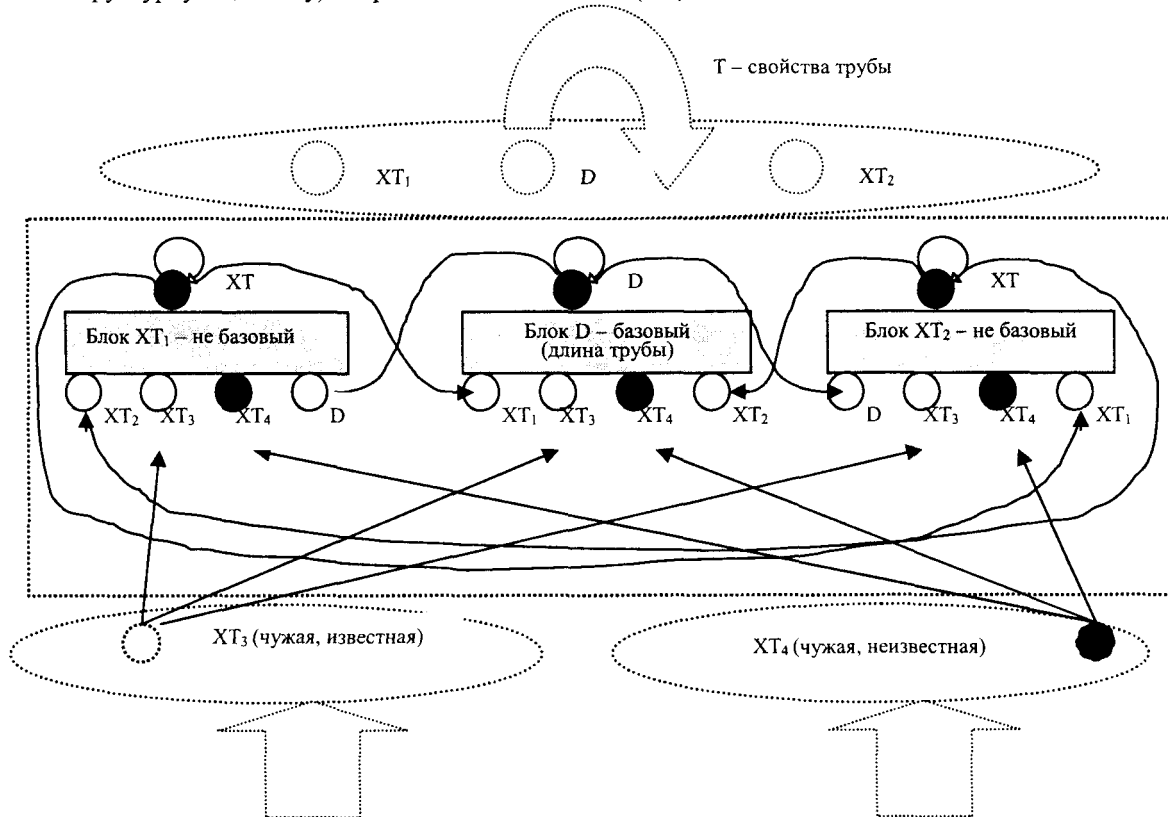


Рис. 6. Упрощенная модель структуры трубы

ТС есть отношение эквивалентности для части ХТ некоторых устройств по пространственным координатам. Точка стыка – есть форма зависимости параметров двух ХТ для связанных между собой устройств. Взаимодействие ХТ – это взаимное влияние их свойств друг на друга. Пример зависимостей для труб:

- эквивалентность диаметров;
- эквивалентность типов стыка;
- противоположно направленные нормали.

Т.о., функция ТС есть внутренняя подфункция функциональной модели устройства, соответствующая зависимости собственных параметров некоторой «ХТ», являющейся собственным внешним параметром устройства, с «чужой» ХТ, относящейся к другому устройству. Данная подфункция, т.е. функциональная математическая модель соответствующего ББ выбирается из библиотеки, исходя из комбинации типов состыкованных устройств. Функциональная математическая модель ББ, участвующих в точке стыка, призвана соотнести по значениям все свойства всех состыкованных «ХТ». Число задействованных с двух сторон стыка ББ соответствует числу потенциалов точек стыка устройства.

Проект есть именованный список ряда моделей объектов. Проект так же имеет список собственных свойств. Функциональная математическая модель проекта связывает пространственные координаты, свойства отдельных характерных точек, входящих в устройства, свойства устройств, свойства объектов, как единиц проекта, а так же самого проекта как логической единицы. Примеры проектов: завод, цех, участок и т.д.

4. Язык представления моделей в СПРУТ

4.1. Описание языка представления чертежей

ЛИСП-файл, в котором хранятся данные, представлен в виде S- выражений. Имеется ряд разделов, которые содержат информацию о трубах, оборудовании, арматуре и точках, которые характеризуют координаты объектов. Каждый раздел начинается с двух строк: заголовок раздела; максимальный номер объекта. Заголовок раздела указывает, о каких объектах хранятся данные в этом разделе:

- "TRUB'S-->" – трубы;
- "POINT---->" -точки;

- "OBR----->" – оборудование;
- "ARM----->" – арматура и т.д.

Структура S-выражения для хранения данных о точке задана следующим образом:

(num (X Y) Z DIAM), где:

- num – номер точки;
- X, Y, Z – координаты точки в пространстве;
- DIAM – диаметр трубы в этой точке.

Структуру S-выражения для хранения данных о трубе можно представить следующим образом:

(num type (num_end1 n_point (con trub)) (num_end2 n_point (con trub))), где:

- num – номер трубы;
- type – тип трубы;
- num_end1, num_end2 – номера концов трубы;
- n_point – номер точки для конца трубы;
- con – тип связи в этой точке;
- trub – номер следующей трубы.

Если тип связи и номер следующей трубы на каком-либо конце трубы не заданы ('nil'), то считается, что труба на этом конце не имеет соединения.

Данные об оборудовании и арматуре хранятся в виде S-выражения следующего вида:

(num "type" point_1 point_2 point_3 point_n), где:

- num – номер элемента;
- type – тип элемента;
- point_x – номер точки соединения.

4.2. Достоинства представления модели в виде сети фреймов как ЛИСП-списка

1) Что дает языковая модель объекта: возможность сохранения и загрузки текстов моделей; интерпретацию текстов на данном языке в чертежи; накопление знаний в виде текстов, создание интеллектуальной надстройки над СПРУТ;

2) Что дает ЛИСП-модель: ЛИСП – это язык фреймов, следовательно, фреймы задаются естественно; любое расширение динамического фрейма (трассы) – это расширение списка в ЛИСП; недоопределенности значений, например, координат, значений свойств, элементов списка трассы и т.п. можно явно задать символом NIL, символом неопределенности в языке ЛИСП.

4.3. Порядок работы вычислительных моделей, привязанных к сети фреймов

Порядок вычислений в вычислительной модели, заданной на сети фреймов, определяется порядком проектирования объектов. Порядок проектирования объектов предполагает такие возможные действия:

- 1) Продление трассы – наращивание модели объекта (трубопровода) на некотором стыке, т.е. присоединение к нему нового устройства с частично определяемыми пользователем параметрами;
- 2) Создание новой трассы – создание нового объекта, не связанного ни с чем, ранее введенным;
- 3) Прямое пользовательское доопределение параметров трассы – прямое определение пользователем одного или нескольких параметров (свойств) некоторой ХТ, которая может быть как стыком нескольких устройств, так и просто висящей ХТ.

Во всех названных случаях предполагается возможной остаточная недоопределенность параметров трассы. Команда «доопределить» вызывает пересчет недоопределенностей в модели каждой трассы.

4.4. Общий вывод по использованию фреймов в СПРУТ

Можно сделать следующий ряд выводов по поводу системы фреймов, как модели структур:

- структурную модель в принципе можно всегда описать сетью фреймов;
- рассматриваемое применение вычислительных моделей в САПР эффективно и актуально, однако необходимо использовать программирования в ограничениях.

Прокомментируем второе требование и покажем, что оно легко выполнимо:

1) По поводу недоопределенности значений: ЛИСП позволяет заменить отдельное неизвестное значение списком ограничений.

2) По поводу системы отношений, связывающих свойства характерных точек: форма отношений не изменяется, меняется процесс интерпретации системы недоопределенностей на систему интерпретации системы ограничений.

Следует отметить, что применение языка фреймов, в том числе и на ЛИСПЕ или ЛИСПО-подобном языке (OPS5 и SRL и т.п.) для описания структур не есть новое решение. Для примера можно назвать, например систему DECADE [35]. Отличие состоит в том, что фреймы описывают структуру, имеющую некоторую специфику представления (т.е. неопределенности и интервалы значений). Можно сделать вывод, что фреймовый подход оправдывает себя и в этом случае.

5. Особенности представления графических моделей

Структура графических моделей для различных типов элементов, входящих в различные библиотеки, может быть показана на примере моделей труб. Графическая модель трубы любого типа включает в себя такие составляющие:

1. Список из списков свойств характерных точек изображения, в данном случае – концов труб; список свойств включает: трехмерные координаты, нормаль и радиус конца, наличие фланца (часть топологической модели);
2. Список плоских 4-угольных поверхностей, составляющих изображение; каждая поверхность представлена списком своих свойств, куда входят трехмерные координаты углов и признаки видимости/невидимости отдельных ребер;
3. Функциональную модель зависимости количества 4-гранных поверхностей и их свойств от значений элементов списка свойств характерных точек;
4. Механизм отрисовки поверхностей по их свойствам.
5. Вектор направления точки зрения на чертеж;
6. Вектора точки зрения на объект.

Имеется библиотека модулей синтеза проекций трехмерных объектов с заданной точки зрения по характерным точкам изображения и определенным между ними связям. Синтез изображений осуществляется на основе «сборки» проекции из плоских четырехугольников с видимыми и невидимыми краями. Кривые аппроксимируются отрезками, представляющими собой видимые грани четырехугольников, с некоторым заданным шагом. Для построения графических образов используются методы дифференциальной геометрии. Знания о данных методах в этом случае так же представлены в виде ЛИСИП-программ. Т.о., с этой точки зрения – СПРУТ есть гибридная система, использующая наряду с интеллектуальными методами представления знаний и обычные формы представления моделей.

6. Программная реализация СПРУТ

Общее меню программы и состав команд для работы с внутренней математической моделью объекта показаны на рис. 7 и 8.

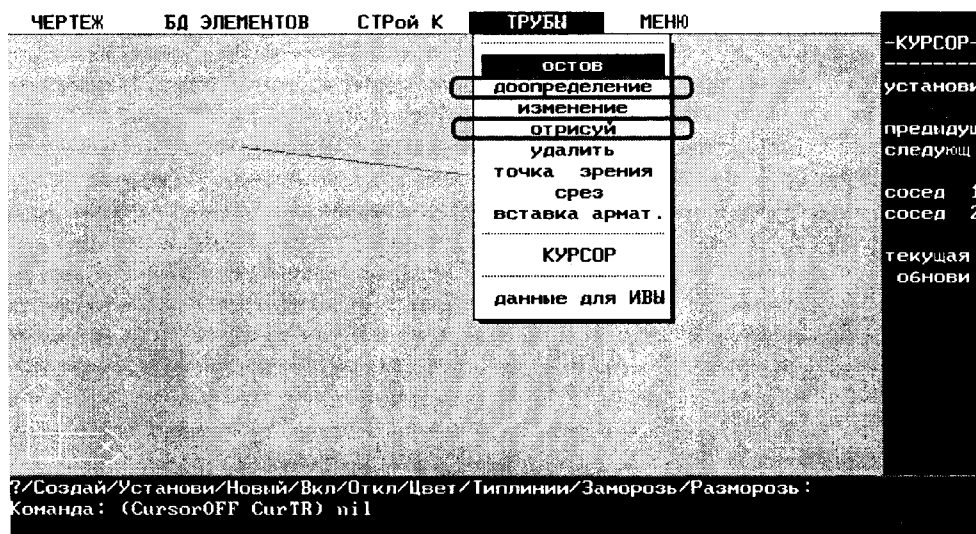


Рис. 7. Командное меню системы СПРУТ

«Отрисовать» – группа команд синтеза изображения трубопровода по заданному основу. «Доопределить» – группа команд доопределения типа и параметров отдельных труб и арматур, составляющих основ. Доопределение вызывается автоматически, если невозможно отрисовать трубу или вручную по вызову пользователя. В случае использования вычислительной сети для расчета функциональных свойств элементов сети целью является сам процесс прослеживания (трассировки) изменения свойств. «Данные для ИВЫ» – команда формирования языкового файла для САПР прочностных и теплофизических расчетов ИВА. Возможности графической модели СПРУТ обеспечивают стандартные функции: выбор точки зрения, регулирование «скрытый – видимый» и т.д.

Заключение

В системе СПРУТ:

- 1) Реализована предлагаемая концепция МЭО на количественном модельном уровне представления знаний об объекте за счет организации ряда интерфейсов с другими проблемно-ориентированными САПР;
- 2) Доказана возможность применения данного подхода для структурного и логического уровней

представления моделей данной предметной области;

3) реализован механизм семантических сетей фреймов на языке ЛИСП как внутренняя форма представления моделей объектов, а так же механизм вычислительных сетей, определенный над внутренней формой представления моделей объектов, необходимый для независимого от процессов продукционного вывода редуцирования неопределенностей в модели;

4) Реализована та часть предлагаемой общей структуры БЗД, которая связана с библиотекой БС, как части внутренней модели объекта;

5) На основе данного подхода дано новое решение задачи реконструкции сложных технических объектов;

6) Предложен вариант нового структурно-лингвистического метода распознавания видеобразов, применяемый для построения моделей ранее спроектированных объектов, ориентированный на работу в условиях погрешностей выполненных вручную чертежей и их большого количества, отличающийся грамматикой формального языка для описания признаков изображений и их связей, выбором набора признаков и подходом к трактовке семантических образов элементов;

7) На примере организации интерфейса с системами ИВА/ASTRA реализован метод создания ряда постпроцессоров с языка внутреннего представления модели в языки внешних систем моделирования для количественного анализа синтезированной модели объекта.

8) Предложен новый тип вычислительных моделей, отличающийся:

- формой представления исходных и выходных параметров задачи,
- способом формирования и назначением синтезируемой программы, ориентированных на определение геометрических и территориальных свойств элементов моделей объектов количественного уровня САПР по ранее определенным свойствам с целью формирования описания их чертежей.

Предлагаемые решения позволяют расширить концепцию МЭО за счет методов и средств работы с графическими объектами.

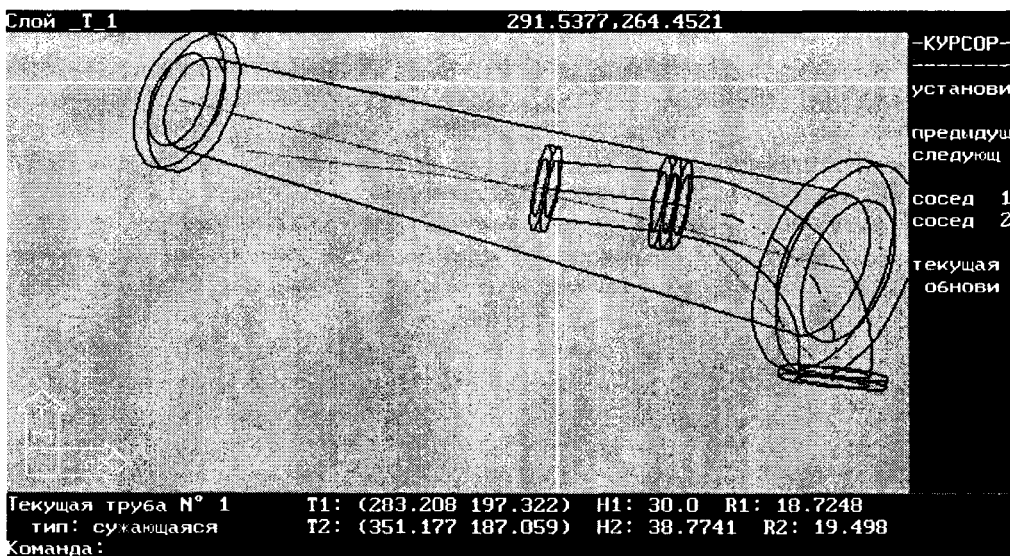


Рис. 8. Процесс отрисовки трубопровода по остову

РЕЗЮМЕ

Стаття містить короткий огляд технологій побудови інтелектуальних САПР. Розглядається технологія метаверистичної оболонки побудови інтелектуальних САПР. Вказується її відмінність від існуючих технологій. Описується САПР парогозових установок СПРУТ як прототип побудови інтелектуальних САПР по технології МЕО. Перераховуються: 1) Принципи МЕО, реалізовані в СПРУТ; 2) Принципи реалізації САПР СПРУТ, що розширюють технологію МЕО.

SUMMARY

Article contains a short construction technologies survey intellectual CAD. Considers technology of meta-heuristic construction envelope intellectual CAD. Indicates her distinction from being technologies. Describes installations steam gas CAD SPRUT as construction prototype intellectual CAD on technology MEE. Enumerate: 1) Principles MEE, realized in SPRUT; 2) Realization Principles CAD SPRUT, broadening technology MEE.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Профессиональная система автоматизированного проектирования, черчения и твердотельного моделирования с мощными параметрическими возможностями // www.tfex.ru.
2. Иванов А.А, Маскова В.В., Рыжов А.П. Cadence Design System, методология и средства проектирования систем на кристаллах. В кн. Труды Международной научно-технической конференции «Интеллектуальные системы (IEEE AIS'2004)» и «Интеллектуальные САПР» (CAD-2004). Научное издание в трех томах. – М.: Изд-во Физико-математической литературы, 2004. – Т.2. – С.45-55.
3. Мигунов В.В. Особенности комплексной САПР реконструкции промышленных предприятий. В кн. Труды Международной научно-технической конференции «Интеллектуальные системы (IEEE AIS'2004)» и «Интеллектуальные САПР» (CAD-2004). Научное издание в трех томах. – М.: Изд-во Физико-математической литературы, 2004. – Т.2. – С.70-74.
4. Поспелов Г.С. Искусственный интеллект – основа новой информационной технологии. – М.: Наука, 1988. – 280 с.
5. Элти Дж., Кумбс М. Экспертные системы: концепции и примеры. – М.: Финансы и статистика, 1987. – 197 с.
6. Латомб Ж.К. Искусственный интеллект в автоматизированном проектировании: Система «Тропик» // Системы автоматизированного проектирования: Мат. конф. IFIP по системам автоматизированного проектирования / Под ред. Дж.Аллана. – М.: Наука, 1986. – С. 62-110.
7. Maher M.L. Hi-Rise and beyond: Directions for expert systems in design // Computer-Aided Design.-1985. – Vol. 17, № 9. – P. 420-427.
8. Maher M.L. Hi-Rise and beyond: Directions for expert systems in design // Computer-Aided Design.-1985. – Vol. 17, № 9. – P. 420-427.
9. DOMINIC: A Domain Independent Program for Mechanical Engineering Design /A.Howe, P.Cohen, I.Dixon, M.Simons II Expert Systems in Engineering / Ed. D.T.-Pham. – Berlin: Springer Verlag, 1988. – P.361-371.
10. Hutchinson P.J., Rosenman M.A., Gero J.S. RETWALL: An expert system for the selection and preliminary design of earth retaining structures // Knowledge-Based Systems. – 1987. – Vol. 1, № 1. – P. 11-23.
11. Интеллектуальные системы принятия проектных решений / А.В.Алексеев, А.Н.Борисов, Э.Р.Вилюмс, Н.Н.Слядзь, С.А.Фомин. – Рига: Зинатне, 1997. – 320 с.
12. Реуцкий В.А., Гельман А.Ю., Григорьев А.В. Марков А.И., Карабчевский В.В. Пакет программ функционально-логического проектирования микропроцессорных систем // Техника средств связи. 1989. – Вып. 6. – С.63-66.
13. Григорьев А.В. Унифицированная концептуальная модель предметной области. В кн. Информатика, кибернетика и вычислительная техника (ИКВТ-97). Сборник трудов ДонГТУ, Выпуск 1. – Донецк: ДонГТУ, 1997. – С.218-224.
14. Григорьев А.В. Семантическая модель базы знаний САПР. Научные труды Донецкого государственного технического университета. Серия: Проблемы моделирования и автоматизации проектирования динамических систем, выпуск 10: – Донецк, ДонГТУ, 1999. – С. 30-37.
15. Григорьев А.В. Теоретико-множественные операции над грамматиками как механизм работы со знаниями в интеллектуальных САПР. Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, № 2(48). – Луганск, ВУТУ, 2002. – С. 186-194.
16. Григорьев А.В., Каспаров А.А. И/ИЛИ-дерево как средство абстрактного представления знаний. Наукові праці національного технічного університету. Серія «Інформатика, кібернетика та обчислювальна техніка». Випуск 39. – Донецк: ДонНТУ, 2002. – С.36-42.
17. Григорьев А.В. Адаптивная система ограничений на сложность при синтезе новых решений в интеллектуальных САПР. Искусственный интеллект. № 2. – 2001. – С. 152-167.
18. Григорьев А.В. Организация пространства поиска решений в специализированной оболочке для создания интеллектуальных САПР. Вісник ТРТУ-ДонГТУ. Материалы 2-го межд. н.-т. семинара «Практика и перспективы институционального партнерства». – Донецк, ДонГТУ, 2001. – №1. – С.57-68.
19. Григорьев А.В. Представление недоопределенности знаний в инструментальной оболочке для построения САПР. Искусственный интеллект. – № 6. – 1999. – С. 56-66.
20. Григорьев А.В. Комплекс моделей САПР как система взаимосвязанных уровней о действительности. Научные труды Донецкого государственного университета. Серия «Информатика, кибернетика и вычислительная техника», (ИКВТ-2000) выпуск 10. – Донецк, ДонГТУ, 2000. – С. 155-167.
21. Григорьев А.В. Решение дифференциальных уравнений в интеллектуальных САПР методом программирования в ограничениях. В кн. Наукові праці Донецького національного технічного університету. Випуск 70. Серія: «Інформатика, кібернетика та обчислювальна техніка»: – Донецьк: ДонНТУ, 2003 – С. 108-116.
22. Григорьев А.В. Классификация типов продуктов в интеллектуальных САПР / Наукові праці національного технічного університету. Серія «Обчислювальна техніка та автоматизація». Випуск 88. – Донецк: ДонНТУ, 2005. – С. 99-105.
23. Григорьев А.В. Пути создания интеллектуальных САПР при различных уровнях квалификации экспертов / Научно-теоретический журнал «Искусственный интеллект», №3, 2005. – Донецк: ИПИИ МОН и НАН Украины «Наука и образование», 2005. – С. 758-763.
24. Григорьев А.В. Упорядочивание обликотв в семантической модели САПР /Научно-теоретический журнал «Искусственный интеллект», №4, 2005. – Донецк: ИПИИ МОН и НАН Украины «Наука и образование», 2005. – С. 465-477.
25. Григорьев А.В. Организация проблемно-ориентированной базы знаний в САПР трубопроводов. Международная научно-методическая конференция «Автоматизация проектирования и производства в машиностроении». – Киев.: ИСИ ОУ, 1995. – С. 49-50.
26. Григор'їв О. Один підхід до організації баз даних і знань у проблемно-орієнтованих САПР. 5-та Міжнародна

- науково-практична конференція «Україно-мовне програмне забезпечення УкрСофт-95». – Львів.: ДУ «Львівська політехніка», 1995. – С. 100.
27. Григорьев А.В. Автоматизированная система проектирования трубопроводов. Доклады региональной научной конференции «Творческое наследие В.И. Вернадского и современность». Секция 4 «Актуальные проблемы вычислительной техники, информатики и энергетики». Часть 1.- Донецк: ДонГТУ, 1995. – С.49-50.
 28. Григорьев А.В. Метод распознавания образов для задач реконструкции сложных технических систем. В кн. «Современные проблемы машиностроения и технический прогресс. Тезисы докладов международной научно-технической конференции. 10-13 сентября 1996 г., г. Севастополь. – Донецк: ДонГТУ. С.59.
 29. Григорьев А.В., Базалей А.О., Юрченко С.В. Особенности реализации системы автоматизации построения интеллектуальных САПР и АСНИ. В кн. «Современные проблемы машиностроения и технический прогресс. Тезисы докладов международной научно-технической конференции. 10-13 сентября 1996 г., г. Севастополь. Донецк: ДонГТУ. – С. 60.
 30. Григорьев А.В. Распознавание образов в задачах реконструкции сложных технических систем. В кн. «Сборник трудов факультета вычислительной техники и информатики. Выпуск 1. Донецкий государственный технический университет, – Донецк: ДонГТУ, 1996. – С. 153-156.
 31. Григорьев А.В. Инвариантные интеллектуальные средства САПР и АСНИ. В кн. «Сборник трудов факультета вычислительной техники и информатики. Выпуск 1. Донецкий государственный технический университет, – Донецк: ДонГТУ, 1996. – С. 157-160.
 32. Тыугу. Э.Х. Концептуальное программирование. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 256 с. – (Проблемы искусственного интеллекта).
 33. Нариньяни А.С. Недоопределенность в системах представления и обработки знаний // Изв. АН СССР. Техн. кибернетика, 1986. -№ 5. – С. 3 – 28.
 34. Нариньяни А.С., Телерман В.В., Ушаков Д.М., Швецов И.Е. Программирование в ограничениях и недоопределенные модели. // Информационные технологии. 1998. – № 7. – С. 12-20.
 35. DECADE: A Hybrid Expert System for Catalyst Selection. Part I: ExpertSystem Considerations / R.Banares-Alcantara, E.I.Ko, A.W.Westerberg, M.D.Rychener// Comput. and Chem. Eng. – 1987. – Vol. 11, № 3. – P.265-277.

Надійшла до редакції 17.08.2005 р.

УДК 004.934+534.78

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОВ УКРАИНСКОГО ЯЗЫКА В СОСТАВЕ СИСТЕМЫ ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКОЙ РАЗМЕТКИ ЭЛЕКТРОННЫХ ДОКУМЕНТОВ

А.А. Каргин, Е.К. Чебанова

Введение.

При разработке автоматизированных поисковых систем, как в сети Интернет, так и в локальных базах данных, возникает задача автоматизированного анализа структуры слова естественного языка. В настоящий момент актуален морфологический анализ слова. Прежде всего, это создание механизма поиска, расширяющего поисковые запросы словоформами (RCO Morphology компании «Гарант-Парк-Интернет»). Другое применение – это системы семантического анализа текста, требующие определения грамматических характеристик слов – аналитические системы конкурентной разведки (RCO Semantic Network, RCO Syntactic Engine и RCO Pattern Extractor, «Минерва» компании «Интелтек Плюс») [1,2]. К числу основных функций, обеспечиваемых подобными системами, относятся получение всех словоформ слова, постановка слова в заданную форму (например, словарную) и получение грамматических характеристик словоформы (рода, числа, падежа и других)[3].

Система морфологического анализа должна анализировать слова естественного языка с целью получения значимых единиц речи – морфем. Такие системы существуют [1,2,3], они предоставляют данные о морфологической структуре слова, однако они являются закрытыми и их использование в качестве подсистем при разработке прикладных задач затруднительно. В частности, при решении задачи распознавания текстов применение этих систем проблематично, поскольку необходимы результаты анализа слов в специфическом виде, пригодном для дальнейшей компьютерной обработки.

Данная работа посвящена разработке автоматизированной системы анализа слов украинского языка, на основе которой могут быть созданы специальные словари для интеллектуальных текстовых редакторов, в частности при решении задачи терминологической разметки электронного документа [8].

Постановка задачи.

Слово является значащей единицей речи, которая формируется либо на основе другого слова, либо при участии значащих единиц нижнего уровня (корней, суффиксов, префиксов, флексий) – морфов, или существует как постоянное звуковое соединение, или как система словоформ (представителей слова) [4]. Значащими единицами нижнего уровня являются представители различных классов морфов, присутствующих конкретному языку.

Морфемой называется минимальная неделимая значащая часть слова. Морфема выступает как носитель конкретного лексического или грамматического значения. Морфом называется конкретное проявление морфемы, наименьшая значащая часть, которая выделяется в составе конкретной словоформы. Например, корневая морфема у словоформах рука, руці, ручний представлена морфемами рук-, руц-, руч-. Объединение морфов образует словоформу [4,5].

Глубина словоформы может быть разной. Она измеряется количеством морфов. В словоформе насчитывается от одного (через, тут, там, під) до двенадцати (шіст-сот-сім-десят-и-три-ох-мільйон-и-о-перш-ий) морфов. Типичной глубиной словоформ украинского языка являются два-четыре морфа: стол-и, степ-ов-ий, пере-їх-а-ти, про-чит-а-ти. В слове может быть и одна морфема [4].

На аналогичных фактах строится процедура разбиения элементов естественного языка на морфы и получение кодовых последовательностей, описывающих морфологическую структуру слов и словосочетаний.

Пусть имеются классы морфов языка: $P = \{p_1, p_2, \dots, p_k\}$ – множество префиксов естественного языка, $F = \{f_1, f_2, \dots, f_l\}$ – множество окончаний естественного языка, $S = \{s_1, s_2, \dots, s_m\}$ – множество суффиксов естественного языка, и дано исходное множество терминов $M = \{M_1, M_2, \dots, M_i\}$. Задача состоит в том, чтобы для каждого элемента множества M получить последовательность вида $M_i = \{p_i, b_j, s_k, \dots, b_m, \dots\}$, описывающую строение термина M_i в рамках классов морфов P, S и B . Причем классы P, F, S заранее определены, а класс $B = \{b_1, b_2, \dots, b_m\}$ – множество корней естественного языка – строится в процессе обработки исходного множества терминов M .

Процедура морфологического анализа слова.

Входные данные для поставленной задачи – это статьи из англо-украинского словаря компьютерных терминов [6]. Каждая статья включает английский термин, украинский перевод в виде слова или словосочетания, и статью, описывающую термин. Тогда множество терминов $M = \{M_1, M_2, \dots, M_i\}$ – множество слов и сло-

восочетаний перевода термина на украинский язык. Поскольку анализируются термины из словаря, которые определяют значение английских компьютерных терминов, количество слов в исходном словосочетании жестко не регламентировано, т.е. должно быть достаточным для описания английского термина. В словосочетании допускается использование существительных, прилагательных и глаголов.

Исходная база данных для решения поставленной задачи – это наборы префиксов P , суффиксов S и окончаний F украинского языка вида {уникальный идентификатор, значений}. Входная информация – статьи англо-украинского толкового словаря [6]. Анализируемые слова могут быть одной из трех частей речи: существительным, прилагательным или глаголом.

Возможно два подхода к построению алгоритма морфологического анализа. Первый вариант предполагает построение отдельных классов морфов для каждой части речи и анализ слова по трем ветвям обработки (предполагая последовательно, что слово – это либо существительное, либо прилагательное, либо глагол). Такой подход будет давать меньшее количество неверных вариантов разбиения слова, однако будут сформированы не все возможные варианты. Второй подход – это построение классов морфов (префиксов P , суффиксов S и окончаний F) так, чтобы каждый класс включал все возможные морфы для анализируемых частей речи. Тогда алгоритм дает все возможные варианты разбиения слова. В работе использован последний вариант.

Морфологический анализ словосочетаний сведен к последовательному анализу всех слов словосочетания.

Исходя из того, что типичная глубина словоформ украинского языка – от двух до четырех [4], и с целью покрыть возможные отклонения этих показателей, будем предполагать, что в слове может быть: не более трех префиксов, не более трех суффиксов и одно окончание. Процедуру морфологического анализа предлагается реализовать в виде системы с доской объявлений [7].

В общем виде процедура анализа, с позиций «черного ящика» может быть представлена: входные данные – слово на украинском языке; база данных – наборы префиксов, суффиксов, окончаний и корней слов украинского языка, варианты реализации – анализ на различных наборах морфов и ли на основе общего набора морфов. К входным данным последовательно применяются процедуры поиска различных классов морфов в такой последовательности: поиск префикса, поиск окончания, поиск суффикса. На доску объявлений помещается слово без выделенного в нем морфа. При этом входными данными для следующей процедуры являются результаты обработки предыдущей. Предполагается, что часть слова, оставшаяся после обработки – это корень. Окончательное решение о том, какой из вариантов структуры слова является правильным, принимает эксперт (первая версия системы) и экспертная система (вторая версия системы).

Морфологический анализ слова включает следующие четыре этапа:

1. Поиск префикса в слове M . Для всех префиксов из набора P проверить: если первые k символов слова M соответствуют префиксу p_j , то предполагаем, что в слове M обнаружен префикс p_j . Если в слове M не был ранее найден префикс p_j , то слово $M = M/p_j$. Корректируется код слова: код слова = начальный код слова + код префикса p_j . Процедура поиска префикса повторяется, если в слове найдено не более трех префиксов. Если префикс не найден, слово M передается на следующий этап обработки без изменений.

Входные данные следующего этапа обработки – поиска флексии – это уже не исходное слово M , а множество слов M^* без выделенного ранее одного или нескольких. Процедура поиска флексии применяется отдельно к каждому слову из M^* .

2. Поиск флексии в слове M . Для всех флексий из набора F проверить: если последние m символов слова M^* соответствуют флексии f_i , то предполагаем, что в слове M^* обнаружена флексия f_i . Слово $M^* = M^*/f_i$. Корректируется код слова: код слова = текущий код слова + код флексии f_i . Если флексия не найдена, слово M^* передается на следующий этап обработки без изменений.

Входные данные следующего этапа обработки – поиска суффикса – это уже не исходное слово M^* , а множество слов M^{**} без выделенного ранее одного или нескольких префиксов и окончания. Процедура поиска суффикса применяется отдельно к каждому слову M^{**} .

3. Поиск суффикса в слове M^{**} . Для всех суффиксов из набора S проверить: если последние p символов слова M^{**} соответствуют суффиксу s_n , то предполагаем, что в слове M^{**} обнаружен суффикс s_n . Если в слове M ранее не был ранее найден суффикс s_n , то слово $M^{**} = M^{**}/s_n$. Корректируется код слова: код слова = текущий код слова + код суффикса s_n . Процедура поиска суффикса повторяется, если в слове найдено не более трех суффиксов. Если суффикс не найден, слово M передается на следующий этап обработки без изменений.

Входные данные следующего этапа обработки – это множество слов M^{***} без выделенного ранее одного или нескольких префиксов, суффиксов и окончания. Каждое слово M^{***} – это потенциальный корень слова.

4. Поиск корня. Для всех корней из набора B проверить: если слово M^{***} соответствует корню t_i , то предполагаем, что в слове M^{***} – корень слова. Вариант разбиения слова, содержащий такой корень,

с большей вероятностью является правильным (для однокоренных слов). Такое вариант помечается специальной отметкой.

На данном этапе разработки процедура морфологического анализа является частично автоматизированной, т.е. окончательное решение о структуре слова принимает эксперт, работающий с программой. Будем считать, что в слове не может быть одинаковых морфов, принадлежащих одному классу. Разбиение, в котором выделен корень, уже имеющийся в наборе возможных корней, с большей вероятностью можно назвать правильным, чем разбиение слова, корень которого встречается впервые. Благодаря таким гипотезам можно исключить из рассмотрения заранее ошибочные варианты разбиений и отдельно выделить разбиения, для которых уже были проанализированы однокоренные слова, что облегчит эксперту принятие решения.

После выбора правильного варианта морфологической структуры слова эта структура фиксируется кодом слова, который не содержит кода флексии; из кодов слова строятся коды словосочетаний, если это необходимо. Если в принятом разбиении слова/словосочетания были выделены новые корни, то ими пополняется база знаний корней *B*.

Дальнейшее расширение задачи должно заключаться в построении дополнительной процедуры проверки сочетаемости морфов, выделенных в слове. Процедура может быть реализована в виде набора правил сочетаемости и механизма обработки этих правил.

Компьютерный эксперимент.

Рассмотрим работу алгоритма на примере слова «програмами». В таблицах знаком () отмечены недостающие части слова.

Первый этап обработки – поиск префикса в слове. На выходе этого этапа обработки получается 2 варианта разбиения слова: слово не содержит префикса и слово содержит префикс про-.

Таблица 1. Результаты работы первого этапа алгоритма

№ п/п	Слово после обработки	Морфы, выделенные в слове	Код состав слова
1.	грамами	про-()	п-()
2.	програмами	-	-

Применяем к двум словам, оставшимся после первого этапа, процедуру поиска окончания. На выходе получаем 8 вариантов разбиения слова.

Таблица 2. Результаты работы второго этапа алгоритма

№ п/п	Слово после обработки	Морфы, выделенные в слове	Код состав слова
1.	грамам	про-()-и	п-()-о
2.	грам	про-()-ами	п-()-о
3.	програма	()-ми	()-о
4.	грама	про-()-ми	п-()-о
5.	програмам	()-и	()-о
6.	програм	()-ами	()-о
7.	грамами	про-()	п-()
8.	програмами	-	-

К полученным 8 вариантам разбиения слова применяем процедуру поиска суффикса. Получаем 26 вариантов слова с найденными в нем суффиксами.

Таблица 3. Результаты работы третьего этапа алгоритма

№ п/п	Слово после обработки	Морфы, выделенные в слове	Код состав слова
1.	програм	()-ами	()-о
2.	програмам	()-и	()-о
3.	програма	()-ми	()-о
4.	грамами	про-()	п-()
5.	грам	про-()-а-м-и	п-()-с-с-с

Продолжение таблицы 3.

6.	програмами	-	-
7.	грам	про-()-ами	п-()-о
8.	грамам	про-()-и	п-()-о
9.	програм	()-а-ми	()-с-о
10.	програма	()-м-и	()-с-с
11.	грам	про-()-а-ми	п-()-с-о
12.	програм	()-а-м-и	()-с-с-о
13.	грама	про-()-м-и	п-()-с-о
14.	програ	()-м-а-ми	()-с-с-о
15.	гра	про-()-м-ами	п-()-с-о
16.	програм	()-а-м-и	()-с-с-с
17.	гр	про-()-а-м-ами	п-()-с-с-о
18.	грама	про-()-ми	п-()-о
19.	грам	про-()-а-м-и	п-()-с-с-о
20.	програма	()-м-и	()-с-о
21.	гра	про-()-м-а-ми	п-()-с-с-о
22.	прогр	()-а-м-ами	()-с-с-о
23.	програ	()-м-ами	()-с-о
24.	грамам	про-()-и	п-()-с
25.	програмам	()-и	()-с
26.	грама	про-()-м-и	п-()-с-с

После данного этапа обработки все оставшиеся части исходного слова – потенциальные корни. Проверим по базе корней каждый такой корень. Если в базе имеется правильный корень слова «програм», то варианты №1,9,12,16 будут считаться правильными с большей вероятностью, чем все остальные. Вариант разбиения №1 (корень – програм-, окончание -ами) является правильным, т.е. достигнут требуемый результат – получена морфологическая структура слова.

Для оценки сложности задачи рассмотрим результаты работы алгоритма морфологического анализа слова на наборе слов: «програма», «програми», «програміст», «програмістом», «програмування», «програмний», «програмними», «запрограмованими», «програмувати», «запрограмувати». Все эти слова однокоренные. Получим все возможные варианты разбиения этих слов.

Таблица 4. Результаты работы алгоритма на наборе однокоренных слов

Исходное слово	Общее количество разбиений слова	Из них с ранее определенным корнем слова «програм»
програма	12	2
програми	20	2
програміст	10	1
програмістом	16	1
програмування	32	3
програмний	10	1
програмними	30	3
запрограмованими	124	6
програмувати	66	9
запрограмувати	184	18

Исходя из полученных результатов видно, что общее количество разбиений слова может быть велико (столбец 2), однако если в базе данных корней имеется корень анализируемого слова, количество верных вариантов значительно сокращается (столбец 3). Это правило проверки корня значительно облегчит работу эксперта при работе со словами из одной предметной области.

На примере набора слов были получены варианты разбиений, среди которых имелся верный вариант, сработало правило проверки ранее выделенного корня. Полученные данные соответствуют сведениям из морфологии.

Описанная процедура использована при реализации программы построения электронного словаря компьютерных терминов.

РЕЗЮМЕ

У статті представлені результати вивчення морфологічної структури слів української мови, вхідні дані, необхідні для вирішення задачі. Розглянуті можливі шляхи вирішення задачі. Формалізовано алгоритм автоматизованого аналізу морфологічної структури слова. Описано поняття класів морфів і прийняття рішень на основі цих класів. Отримані результати можуть бути ефективно використані для автоматичного аналізу слів української мови, при побудові словників для інтелектуальних текстових редакторів. Алгоритм використано при реалізації програми побудови електронного словника комп'ютерних термінів.

SUMMARY

In this work the results of research of morphological structure of the words of Ukrainian language and initial data represent. Possible paths of solving the problem examine. The algorithm of automatically analysis of morphological structure of the words formalize. The conception of class of the morph and deciding on the base of these class describe. Found results can be efficiently use for building dictionaries of intellectual text editors. The algorithm used for realization dictionary of computer terms.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Релевантность полнотекстового поиска: подход на основе построения терминологической базы документов. Режим доступа: http://citforum.ru/rel_search.shtml – Название с экрана.
2. Экспертные юридические системы – миф или реальность? Режим доступа: <http://inteltec.ru/index.html> – Название с экрана.
3. Новая версия компьютерной морфологии русского языка RCO Morphology 2.0 Режим доступа: <http://metric.ru/news.asp> – Название с экрана.
4. Горпинич В.О. Сучасна українська літературна мова. Морфеміка. Словотвір. Морфонологія: Навч. посіб. – К.: Вища шк., 1999. – 207 с.
5. Грищенко А.П., Мацько Л.І., Плющ М.Я., Тоцька Н.І., Уздиган І.М. Сучасна українська літературна мова. За ред. А.П.Грищенка: Підручник для студентів філологічних спеціальностей вищих навчальних закладів. – К.: Вища шк., 1997. – 492 с.
6. Англо-український словник з обчислювальної техніки, Інтернету і програмування. – Вид. 1. – К.: Видавничий дом «СофтПрес», 2005. – 552 с.
7. Corkill D. D. (1991). Blackboard systems. *AI Expert*, 6(9), p. 40-47. Coyne R, (1988). *Logic Models of Design*. London: Pitman.
8. Каргин А.А., Ломонос Я.Г. Исследование метода интерпретации аудиальных данных с учетом контекста. *Вестник Херсонского государственного университета*. №1(19), 2004 г. Херсон, 2004 г. – С.272-277.

Надійшла до редакції 12.09.2005 р.

МОДЕЛЬ НЕЧЕТКОГО ТЕКСТА В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКОЙ РАЗМЕТКИ ЭЛЕКТРОННЫХ ДОКУМЕНТОВ

А.А. Каргин, Т.Г. Петренко, Я.Г. Ломонос

Введение

Современные технологии поиска информации в электронных источниках, являются многоэтапными. На первом этапе поиска ищутся документы, удовлетворяющие некоторым критериям индексированного поиска либо в сети Интернет посредством поисковых машин, таких как Rambler, Yandex, Апорт, Altavista, InfoSeek и др., либо в локальной базе данных.

На втором этапе в документах находятся фрагменты, содержащие определенные термины. После этого человек просматривает найденный фрагмент и решает, ту ли информацию он нашел. Обобщение опыта работы в Интернет показывает, что более половины найденных электронных документов, по сути, не удовлетворяют пользователя по смыслу. Кроме того, достаточно большой объем документов выпадает из поля рассмотрения поисковых машин и пользователя, в том числе и из-за того, что в них были допущены ошибки, и найти их можно только косвенным путем. (Электронные документы создаются путем распознавания графических или аудиальных образов или путем набора текста операторами ПК.) Второй этап обработки информации в настоящее время поддерживается с помощью текстовых редакторов, которые предоставляют ограниченные возможности для поиска фрагментов текста: сопоставление конечной последовательности символов запроса с текстом. Такой механизм не позволяет задавать более гибкие запросы на поиск в естественном для пользователя виде. Кроме того, при поиске термина необходимо учитывать изменение словоформ в связи с изменением числа, рода и падежа, а так же возможность изменения порядка следования входящих в термин словоформ. Существующие на текущий момент текстовые редакторы и процессоры не имеют средств решения этой проблемы [1,2].

Поиск фрагментов текста, кроме перечисленных проблем, осложняется еще наличием ошибок: создание электронных документов подвержены ошибкам ввода – оператор ПК может ввести не тот символ, либо пропустить или ввести лишний символ, программы распознавания вносят в текст и «свои» ошибки (ошибочные последовательности специальных символов и знаков препинания). Существующие на сегодняшний день приложения, выполняющие проверку синтаксиса, в большинстве своем не осуществляют редактуру автоматически, а предоставляют инструментарий для человека-оператора, что связано с затратами временных и других ресурсов.

Таким образом, проблема реализации интеллектуального поиска по терминам фрагментов текста, содержащего ошибки является актуальной проблемой.

В настоящий момент для решения этой проблемы предлагаются методы грамматического и стилистического коррекции текстов [3]. Этот подход требует создания обширных словарей «правильных» слов и не менее обширных баз знаний или баз данных часто встречающихся ошибок. Подобные системы позволяют совершать предварительную обработку текста с целью коррекции ошибок. К сожалению, такие методы позволяют охватить только определенный ограниченный класс ошибок.

В основу работы положена гипотеза, что человек, изучая электронный документ, способен выделять термины независимо от того, в какой форме они представлены и независимо от допущенных ошибок. Значит, электронный текст содержит достаточное количество информации для адекватной обработки, если применить когнитивные модели обработки текста.

Данная работа посвящена формализации и описанию терминологической разметки электронного документа базирующейся на нечеткой модели текста основанной на похожести символов; для чего проведен анализ схожести символов естественного алфавита; проведен компьютерный эксперимент.

Постановка задачи

Выделим следующие уровни конкретизации смысловой нагрузки текста:

1. Символ – минимальная структурная единица текста, не имеющая смысловой нагрузки.
2. Морф – структурная единица, имеющая минимальную смысловую нагрузку.
3. Словоформа – структурная единица, имеющая общую смысловую нагрузку.
4. Термин – структурная единица, имеющая конкретную смысловую нагрузку.
5. Предложение – структурная единица текста, являющаяся минимальной смысловой единицей речи.
6. Абзац – структурная единица текста, выражающая законченную мысль.

В работе предложено проводить разметку текста в 3 этапа:

1. Формирование на основе исходного (первичного) текста его нечеткой модели уровня символов.

2. Обработка нечеткой модели текста нечетким механизмом направленного поиска с использованием модели логогена Мортон и с учетом когнитивных особенностей обработки текста человеком:
 - 2.1. Разметка нечеткой модели текста состоящего, из символов морфами и создание нечеткой модели текста уровня морфов.
 - 2.2. Разметка нечеткой модели текста состоящего из морфов терминами с учетом правил построения словоформ и правил грамматики и создание нечеткой модели текста уровня терминов.
3. Разбиение исходного (первичного) текста на фрагменты (предложения, абзацы), содержащие определенные термины. Отображение модели нечеткого текста уровня терминов на исходный (первичный) текст.

После разметки текст становится доступен пользователю для работы.

В данной работе описывается первый этап разметки текста: построение нечеткой модели для исходного (первичного) текста.

Нечеткая модель текста

Поскольку точного определения понятия (термина) *текст* не существует [4] и разные авторы трактуют его по-разному исходя из своей задачи, примем, что *текст* – это последовательность позиций, в которых находятся символы некоторого алфавита. Как указывалось ранее, эта последовательность несет некоторую смысловую и логическую нагрузку. *Символом* в данной задаче будем называть элемент естественного алфавита, а *алфавитом* – набор всех символов, использующихся в тексте.

Естественный алфавит это оптимальное множество символов – фонем образующий язык. Поскольку объектом обработки является электронный текст, то для анализа сплошного текста предложено алфавит расширить с учетом написания символа (заглавный или прописной), цифр и специальных символов, охватив таким образом часть таблицы символов, используемой для электронного представления текста на украинском языке. Так, текст на украинском языке – последовательность следующих символов:

1. прописные символы украинского алфавита (а, б, в, г, д, е, ж, з, и, ї, й, к, л, м, н, о, п, р, с, т, у, ф, х, ц, ч, ш, щ, ю, я, ь);
2. заглавные символы украинского алфавита (А, Б, В, Г, Д, Е, Ж, З, И, І, Ї, К, Л, М, Н, О, П, Р, С, Т, У, Ф, Х, Ц, Ч, Ш, Щ, Ю, Я);
3. цифры (0,1,2,3,4,5,6,7,8,9)
4. пробел, апостроф, служебные и управляющие символы и знаки препинания (,,,!,?,',",_,-,+,=,*./\|).

Руководствуясь тем, что в решаемой задаче четвертая группа символов не несет смысловой нагрузки, объединим группу в один символ с обозначением «_». Тогда символов в полном украинском алфавите – 76.

Пусть у нас есть алфавит $S = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$. Введем нечеткую характеристику G алфавита S , определяющую похожесть символов.

Полный взвешенный граф G , вершины которого – символы $s_i \in S$, а вес дуги (s_i, s_j) , $s_i, s_j \in S$ представлен в виде нечеткого множества $G_{\sim s_i, s_j}$ – априорная информация о похोжесть символа $s_i \in S$ на символ $s_j \in S$.

$$G_{\sim s_i, s_j} = \{x | \mu_{G_{s_i, s_j}}(x)\}, x \in CF. \quad (1)$$

$CF = [-1; +1]$ – фактор уверенности [5] – базовое универсальное множество, на котором задается подмножество $G_{\sim s_i, s_j}$. Форма функции принадлежности нечеткого подмножества $G_{\sim s_i, s_j}$ и ее положение на оси CF служат нечеткой характеристикой уверенности того, что символ $s_i \in S$ похож на символ $s_j \in S$.

Уверенность $G_{\sim s_i, s_j}$ задается на факторе уверенности CF , например, как показано на рисунке 1.

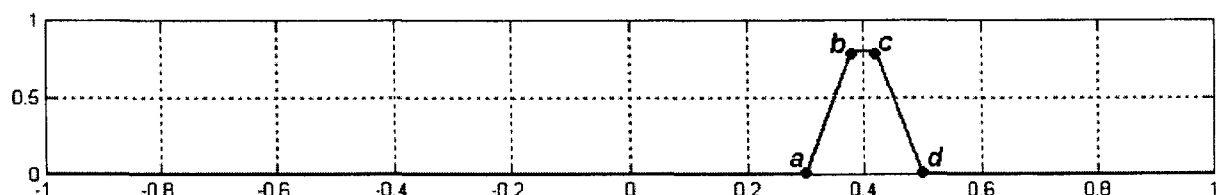


Рис. 1. Представление уверенности о символе

Формирование графа G осуществлялось на основе экспертных оценок. Технология построения графа следующая:

1. Группе экспертов были предъявлены графические изображения символов s_i и s_j , и было предложено оценить, насколько эти два графических примитива похожи при различных вариантах искажения их написания.
2. Оценка похожести располагалась на множестве $CF = [-1; +1]$, причем значение -1 означает, что графические примитивы абсолютно непохожи, а значение $+1$ – соответствует двум абсолютно одинаковым примитивам.
3. По оценке всех экспертов было найдено распределение на множестве CF .
4. Полученное множество было сглажено так, чтобы отсутствовали несвязные области, и функция была унимодальной.
5. Полученная область аппроксимировалась трапецией с максимальной площадью.
7. Полученная выделенная функция принимается за функцию принадлежности – характеристику схожести символов s_i и s_j в нечеткой форме. Она является весом $G_{\sim s_i, s_j}$ дуги (s_i, s_j) .

В таблице 1 представлен фрагмент графа G для алфавита $S = \{'\acute{a}', '\acute{o}', '\delta', '\text{'}', '\text{'}', '\text{'}', '\text{'}', '\text{'}'\}$ в виде таблицы смежности.

Таблица 1. Таблица смежности графа G для алфавита S

G	“б”	“у”	“р”	“і”	“о”	“и”	“ ”
“б”							
“у”							
“р”							
“і”							
“о”							
“и”							
“ ”							

В каждой ячейке таблицы 1 графически представлены нечеткие множества $G_{\sim s_i, s_j}$ описывающие

степень уверенности в похожести символа s_i на символ s_j . По оси абсцисс каждого графика отложен фактор уверенности $CF = [-1; +1]$, а по оси ординат – μ , принадлежность к множеству CF .

Из таблицы 1 видно, что символы “б”, “р” и “о” довольно похожи между собой, в то время как символы “і” и “и” нельзя перепутать ни с одним символом представленном в таблице.

Назовем *текстом* последовательность символов:

$$A = s_{k_1}^1 s_{k_2}^2 \dots s_{k_T}^T, s_{k_i}^i \in S, \quad (2)$$

где $i = 1 \dots T$ – номер позиции, а k_i – индекс символа из алфавита S , находящегося в i -той позиции.

Назовем введенный, неотредактированный текст *первичным текстом*.

В первичном тексте возможны следующие виды ошибок: замена одного символа на другой, выпадение символа и появление лишних символов.

Поскольку в первичном тексте каждый из символов может быть ошибочным, то было предложено ввести характеристику первичного текста – нечеткую модель текста.

Нечеткой моделью текста (2) будем называть конечную последовательность позиций:

$$\tilde{A} = \tilde{A}^1 \tilde{A}^2 \dots \tilde{A}^T, \quad (3)$$

где T – количество позиций в тексте (2);

$\tilde{A}^i = \{a_{\sim 1}^i, a_{\sim 2}^i, \dots, a_{\sim n}^i\}$ – совокупность нечетких множеств, характеризующих уверенность для каждого

символа алфавита в том, что в соответствующей позиции первичного текста был этот символ.

$$a^i = G_{\sim j}^i = G_{\sim s_{k_i}^i, s_j}^i.$$

Возьмем первичный текст $A = "áóð³ áíáðè "$. После преобразования первичного текста A получаем нечеткую модель текста $\tilde{A}$, представленную в таблице 2. Каждая i -я строка таблицы является позицией $\tilde{A}^i$ модели $\tilde{A}$, и содержит уверенность для каждого символа алфавита S в том, что в соответствующей позиции первичного текста был именно этот символ.

Таблица 2. Нечеткая модель текста A

поз.	$\tilde{A}$	"б"	"у"	"р"	"і"	"о"	"н"	" "
1	"б"							
2	"у"							
3	"р"							
4	"і"							
5	" "							
6	"б"							
7	"о"							
8	"б"							
9	"р"							
10	"н"							

Допустим, при обработке графического образа текста, аналогичного тексту A , посредством программы-распознавателя графических образов, был получен первичный текст $B = "áóí³ áîððè "$. Характеристика первичного текста B – нечеткая модель текста $\tilde{B}$ – представлена в таблице 3, построенной аналогично таблице 2.

Таблица 3. Нечеткая модель текста B

поз.	$\tilde{B}$	"б"	"у"	"р"	"і"	"о"	"н"	" "
1	"б"							
2	"у"							
3	"о"							
4	"і"							
5	" "							
6	"б"							
7	"о"							
8	"р"							
9	"р"							
10	"н"							

Сравним характеристики «правильной» последовательности символов, нечеткие модели текста $\tilde{A}$ и $\tilde{B}$ представляющие собой первичные тексты $A = "áóð³ áíáðè "$ и $B = "áóí³ áíððè "$ соответственно. Эти модели различаются в третьей и восьмой позициях. При работе с первичным текстом при помощи стандартных средств поиска текстовых процессоров тексты A и B будут восприняты как различные и при поиске термина " $áíáð$ ", положительный результат будет только в первичном тексте A . При анализе нечеткой модели $\tilde{B}$ на предмет первичного текста A , высокая степень похожести символов " $ð$ " и " $í$ ", " $á$ " и " $ó$ " позволяет допустить что в первичном тексте B была совершена ошибка. При использовании нечетких механизмов вывода адаптированных для работы с фактором уверенности, таких как логген Мортон, описанный в [5], результат поиска термина " $áíáð$ " в нечетких характеристиках текста $\tilde{A}$ и $\tilde{B}$ результат будет положителен при обработке обеих нечетких моделей.

Выводы

Представленная модель является нечеткой характеристикой исходного текста и позволяет учитывать те ошибки первичного текста, который произошли по причине замены одного символа на другой. В работе представлено формальное описание нечеткой модели текста, на основе которой разрабатывается система поддержки пользователя при работе с электронными документами.

Конечный продукт предполагает два способа помощи пользователю в обработке электронного текста:

1. Создание списка терминов (с толкованием), встречающихся в тексте и указание фрагментов текста (например, абзцев), в которых эти термины встретились.
2. Толкование встречающихся в тексте терминов, например, с помощью всплывающей подсказки.

РЕЗЮМЕ

Розглянута задача пошуку фрагментів тексту в електронних документах як задача термінологічної розмітки. Надані опис та механізм побудови нечіткої характеристики алфавіту. Опис моделі нечіткого тексту як характеристики електронного тексту. Опис механізму побудови моделі. Комп'ютерний експеримент. Надана модель є нечіткою характеристикою похідного тексту та дозволяє враховувати ті помилки похідного тексту, котрі з'являються з причини заміни одного символу на інший. В статті надано формальний опис нечіткої моделі тексту, на основі котрій створюється система підтримки користувача при роботі з електронними документами.

SUMMARY

The problem of the text fragments searching in the electronic documents as a problem of a terminological marking is considered. The description and the mechanism of construction of the fuzzy characteristic of the alphabet are presented. The model of the fuzzy text as characteristics of the electronic text. The description of the model's construction mechanism. Computer experiment is lead. The presented model is the fuzzy characteristic of the initial text and allows to consider those mistakes of the primary text which replacement of one symbol by another were the result. There are formal description of fuzzy model of text on the basis of which the system of support of the user is developed at work with electronic documents is presented in the work.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Новиков Ф.А. Microsoft Word 2003. – БХВ-Петербург, 2004.
2. Костромин В.А. OpenOffice.org – открытый офис для Linux и Windows. – БХВ-Петербург, 2005.
3. Автоматизация обработки текстов. Прикладная система обеспечения работы с текстами на русском языке. А.М.Башлыков, И.С.Ашманов, Н.В.Руссова, А.А.Соколов. Известия РАН. Теория и системы управления, №3, 01.1998. – С. 144-148.
4. Текст. Структура и семантика. Т. 1. – М., 2001. – С. 72-81
5. Исследование метода интерпретации аудиальных данных с учетом контекста. Каргин А.А., Ломонос Я.Г. Вестник Херсонского государственного технического университета №1(19), 2004г. Херсон, 2004г. – С. 272-277.
6. Солсо Р. Когнитивная психология – СПб.: Питер, 2002.-496с.
7. Шиффман Х. Р. Ощущения и восприятие. – СПб.: Питер, 2003.

Надійшла до редакції 02.09.2005 р.

УДК 004.658

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДАННЫХ В КОРПОРАТИВНЫХ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

С.В. Лаздынь, А.О. Телятников

Донецкий национальный технический университет

Введение.

Распределенные базы данных (РБД) в настоящее время получили широкое распространение в корпоративных информационных системах крупных предприятий, имеющих территориально распределенную структуру. Одной из основных задач стоящих перед разработчиками РБД является определение оптимального распределения данных по узлам сети. Эта задача, при наличии фрагментации и репликации данных, является сложной научной задачей, которая до настоящего времени не получила окончательного решения.

Для оптимизации распределения данных предлагалось использование аналитических моделей и методов математического программирования [1, 2]. Однако эти модели и методы затруднительно использовать для оптимизации РБД с большим количеством узлов и фрагментов данных с учетом фрагментации, репликации и динамики процессов выполнения запросов и распространения обновлений. Для оптимизации распределения фрагментов данных в РБД предлагалось также использование генетических алгоритмов (ГА) совместно с аналитической моделью [3]. Генетические алгоритмы имеют некоторые преимущества перед традиционными методами математического программирования, в частности они могут быть применимы для задач оптимизации РБД с большим количеством узлов и фрагментов данных. Однако использование совместно с ГА аналитической модели РБД не позволяет учитывать динамику процессов протекающих в них.

Таким образом, несмотря на проведенные ранее исследования, задача разработки моделей и методов оптимизации распределения данных в корпоративных информационных системах, которые позволяют учитывать фрагментацию и репликацию данных, а также динамику процессов, протекающих в РБД, является актуальной.

Постановка задачи оптимизации РБД.

Основными процессами, протекающими в РБД, является процесс выполнения запросов и процесс распространения обновлений. Скорость протекания этих процессов зависит от интенсивности запросов и обновлений, параметров технических средств РБД и схемы распределения данных по узлам сети. Поэтому, в качестве критерия эффективности РБД для оценки оптимальности схемы распределения данных, предложено использовать суммарное среднее время выполнения запросов и распространения обновлений, порожденных функционированием системы в течение заданного интервала времени.

Задача оптимизации РБД формулируется следующим образом: необходимо найти схему распределения данных, при которой суммарное среднее время выполнения запросов и распространения обновлений, порожденных функционированием системы, минимально:

$$T(Q, U, A) = \frac{1}{N_q} \sum_{s=1}^{N_q} t'(q_s, A) + \frac{1}{N_u} \sum_{e=1}^{N_u} t''(u_e, A) \rightarrow \min \quad (1)$$

где $Q = \{q_s \mid s = \overline{1, N_q}\}$ – множество запросов; N_q – количество запросов в системе;

$U = \{u_e \mid e = \overline{1, N_u}\}$ – множество запросов; N_u – количество обновлений в системе;

$t'(q_s, A)$ – время выполнения запроса $q_i \in Q$, $s = \overline{1, N_q}$;

$t''(u_e, A)$ – время распространения обновления $u_e \in U$, $e = \overline{1, N_u}$.

Схема распределения данных в РБД определяется матрицей A , элементы которой принимают следующие значения:

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если на } j\text{-м узле хранится копия } i\text{-го фрагмента данных,} \\ 0, & \text{в противном случае,} \end{cases}$$

$$i = \overline{1, n}, j = \overline{1, m}.$$

При вычислении значений критерия (1) необходимо учитывать ограничения:

1. В РБД должна присутствовать хотя бы одна копия каждого фрагмента данных:

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} \geq 1, \quad (i = \overline{1, n}), \quad (2)$$

где a_{ij} – элементы матрицы схемы распределения A , $i \in [1, n]$, $j \in [1, m]$.

2. Суммарный объем данных, хранящихся на узле, не должен превышать общее дисковое пространство данного узла:

$$\sum_{i=1}^n L_i \cdot a_{ij} \leq D_j, \quad (j = \overline{1, m}), \quad (3)$$

где L_i – объем i -го фрагмента данных, $i \in [1, n]$;

D_j – дисковое пространство j -го узла, $j \in [1, m]$;

3. Максимальное время выполнения запросов не должно превышать заданного предельного значения.

$$\max_{\forall q_i \in Q} \{t'(q_i, A)\} \leq t_{np}, \quad (4)$$

где t_{np} – предельно допустимое время выполнения запросов.

Данная задача является задачей оптимизации с дискретными переменными. Множество ее решений счетное и конечное, поэтому она относится к классу комбинаторных задач.

Решение задачи оптимизации.

Учитывая недостатки ранее применявшихся методов, для оптимизации распределения данных по узлам сети предлагается совместное использование объектной модели РБД и метода оптимизации, основанного на генетических алгоритмах [4, 5].

Объектная модель РБД построена на основе моделей ее типовых компонентов: узел, канал передачи данных, приложение, запрос, таблица. Для моделирования этих типовых компонентов разработаны соответствующие объектные классы. Общая объектная модель РБД – это система взаимодействующих объектов ее типовых компонентов [4]. Схема взаимосвязей объектов типовых компонентов РБД представлена на рис. 1.

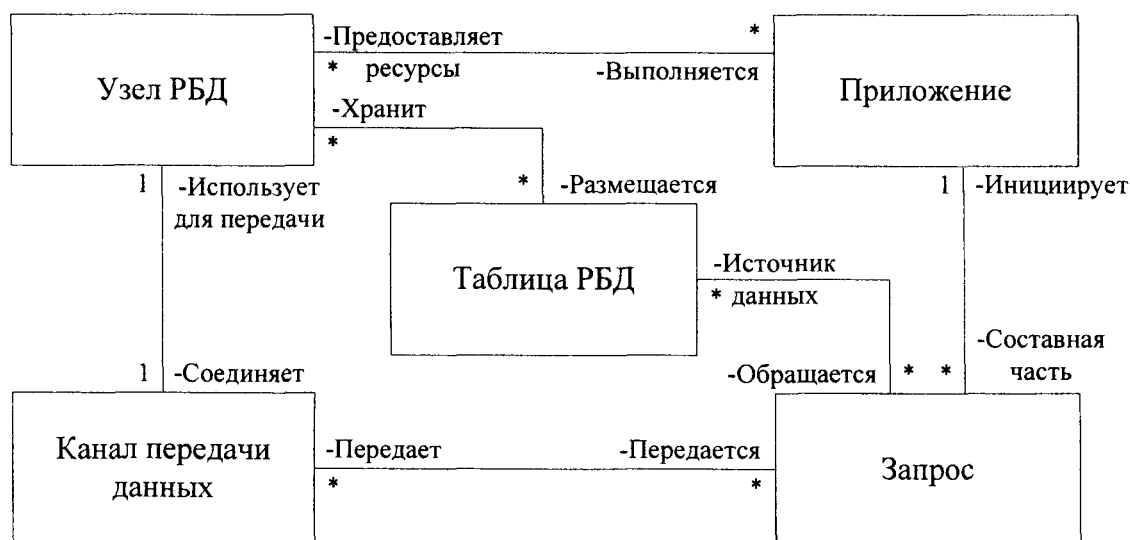


Рис. 1. Схема взаимосвязей элементов модели РБД

Для данной задачи разработана новая модификация генетического алгоритма, в которой предложено использовать мультихромосомное представление решения. Количество хромосом, необходимое для кодирования схемы распределения данных по узлам РБД, будет равным числу узлов. Каждая хромосома представляет собой вектор бинарных значений, длина которого равна количеству фрагментов данных.

Элементы этих векторов принимают значение “1”, если копия соответствующего фрагмента данных находится на узле, и “0” в противном случае. Таким образом, каждая хромосома кодирует размещение фрагментов данных на отдельно взятом узле, а весь набор хромосом полностью кодирует схему размещения данных в РБД.

Мультихромосомное представление решения позволило в модифицированном ГА использовать оператор рекомбинации, который выполняет перенос отдельно взятой хромосомы из одного решения в другое. Также применяются стандартные операторы ГА: двухточечное скрещивание, отбор методом рулетки и мутация.

Оптимизация распределения данных в корпоративных информационных системах построена на совместном использовании объектной модели и ГА. При этом схема распределения фрагментов данных по узлам РБД кодируется в виде набора хромосом. Популяция ГА представляет собой набор некоторых точек пространства поиска. Начальная популяция генерируется случайным образом. В процессе оптимизации с помощью операторов ГА генерируются хромосомы, представляющие определенные схемы распределения данных. Эти схемы являются исходной информацией для объектной модели, с помощью которой вычисляются значения критерия эффективности РБД, которые в свою очередь являются значениями функции приспособленности (целевой функции) для данного варианта решения. Схема взаимодействия модели РБД с ГА представлена на рис. 2.

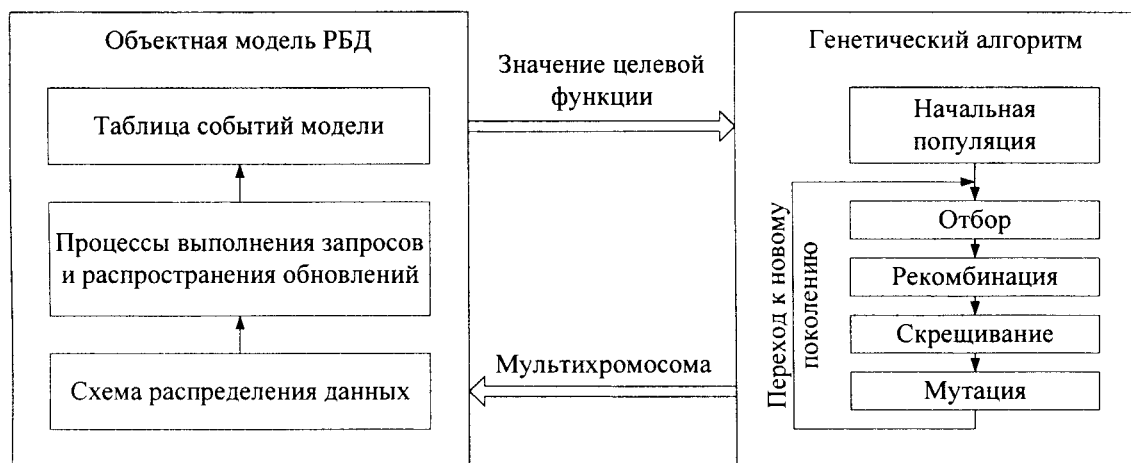


Рис. 2. Схема взаимодействия модели РБД с ГА

Экспериментальная проверка метода.

Для проверки работоспособности разработанного метода оптимизации в качестве объекта выбрана компьютерная информационная система ЗАО ПО “Киев-Конти”. В состав компании “Киев-Конти” входят 4 фабрики: – три в Украине (Донецкая, Константиновская, Горловская) и одна в России (Курская). Компания имеет распределенную систему сбыта, состоящую из пяти филиалов. Из них четыре в Украине – в городах Донецк, Киев, Львов, Николаев, и один филиал в России – г. Воронеж. На каждой из перечисленных фабрик и в каждом из филиалов есть отдельный узел РБД. Все узлы соединены в единую информационную систему сетью, при построении которой использованы различные технологии и в которой есть как высокоскоростные выделенные линии между некоторыми узлами, так и низкоскоростные коммутируемые линии.

С помощью разработанного метода оптимизации получены субоптимальные схемы распределения данных и соответствующие им значения критерия эффективности (T), которые сравнивались с результатами, полученными путем полного перебора пространства поиска. Величина отклонения субоптимальных решений от глобального оптимума не превышает 5%, при этом длительность полного перебора для выбранного объекта экспериментальных исследований составило 17 суток, а время поиска субоптимального решения с использованием ГА составило 1-2 минут.

Проведено исследование влияния величины размера популяции и количества поколений на значение критерия эффективности работы РБД (рис. 3). Анализ полученных зависимостей показал, что целесообразно в качестве значений, обеспечивающих наибольшее приближение к оптимуму, принять размер популяции $N_p = 60$ и количество поколений $G = 20$.

Зависимость значения критерия эффективности РБД T от вероятностей применения оператора рекомбинации $P_{рек}$ и скрещивания $P_{скрещ}$ приведена на рис. 4. На графике видно, что значения, при

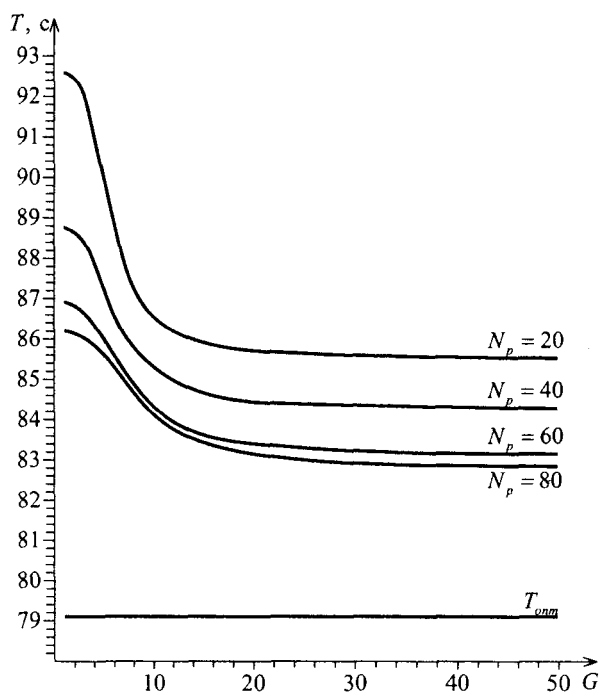


Рис. 3. Зависимость критерия эффективности РБД от размера популяции N_p и количества поколений G

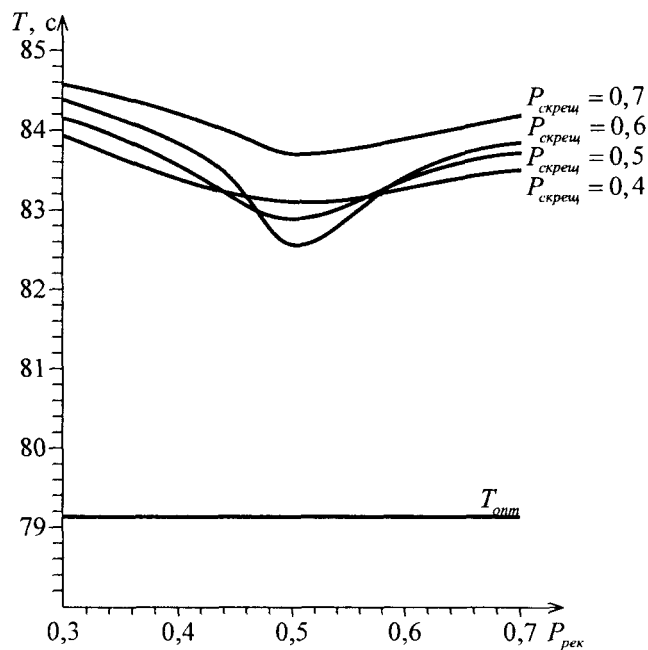


Рис. 4. Зависимость критерия эффективности РБД от вероятностей применения оператора рекомбинации $P_{рек}$ и скрещивания $P_{скреж}$

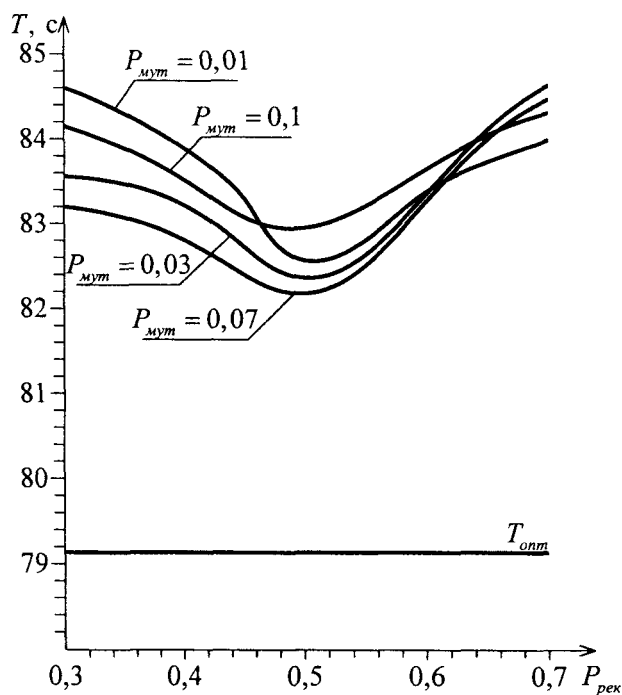


Рис. 5. Зависимость критерия эффективности РБД от вероятностей применения операторов мутации $P_{мут}$ и рекомбинации $P_{рек}$

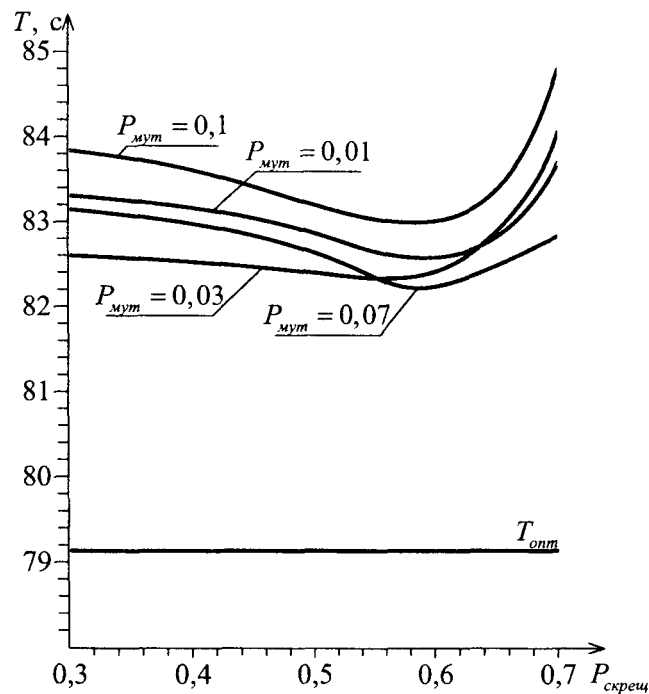


Рис. 6. Зависимость критерия эффективности РБД от вероятностей применения операторов мутации $P_{мут}$ и скрещивания $P_{скреж}$

которых наблюдается большее приближение получаемых субоптимальных решений к глобальному минимуму T_{opt} , $P_{рек} = 0,5$ и $P_{скрещ} = 0,6$.

Для определения рационального значения вероятности применения оператора мутации $P_{мут}$ было проанализировано ее влияние на критерий эффективности РБД T совместно с вероятностями применения операторов рекомбинации $P_{рек}$ (рис. 5) и скрещивания $P_{скрещ}$ (рис. 6). Анализ указанных зависимостей показал, что наилучшее приближение критерия T к оптимальному значению T_{opt} имеет место при вероятности мутации $P_{мут} = 0,07$.

Таким образом, по результатам проведенных экспериментальных исследований, для модифицированного генетического алгоритма определены значения его параметров, при которых обеспечивается определение близкого к оптимальному значения критерия эффективности РБД за приемлемое время: размер популяции – 60, количество поколений – 20, вероятности применения операторов рекомбинации – 0,5, скрещивания – 0,6, мутации – 0,07.

Заключение

Разработанный метод оптимизации распределенных баз данных корпоративных информационных систем позволяет находить субоптимальные варианты распределения данных по узлам сети за приемлемое время с достаточно высокой точностью (погрешность не более 5%).

Определение оптимального распределения данных в корпоративных информационных системах может производиться на этапе проектирования РБД, а также во время ее эксплуатации при изменении интенсивности доступа к данным из различных узлов.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано новий підхід до вирішення задачі оптимізації розподілу даних в корпоративних інформаційних системах на основі сумісного використання об'єктної моделі розподіленої бази даних і модифікованого генетичного алгоритму. Критерієм оптимальності обрано мінімум сумарного середнього часу виконання запитів і розповсюдження оновлень. Проведена експериментальна перевірка розробленого методу показала, що за рахунок оптимізації розподілу даних продуктивність комп'ютерної системи може зростати до 30% без додаткових витрат на модернізацію обладнання.

SUMMARY

Offered new approach to the decision of task of the data distributing optimization in the corporate information systems on the basis of the joint using of object model of the distributed database and modified genetic algorithm. By the criterion of optimum the minimum of total average time of queries processing and updates spreading is select. The conducted experimental verification of the developed method showed that due to optimization of the data distributing productivity of the computer system can increase to 30% without additional expenses on modernization of equipment.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мамиконов А.Г., Кульба В.В., Косяченко С.А., Ужастов И.А. Оптимизация структур распределенных баз данных в АСУ. – М.: Наука 1990. – 240 с.
2. Цегелик Г.Г. Системы распределенных баз данных. – Львов: Свит, 1990. – 168 с.
3. Corcoran A.L., Hale J. A genetic algorithm for fragment allocation in a distributed database system // Proceedings of the 1994 ACM symposium on Applied computing. – Phoenix: ACM Press, 1994. – P.247-250.
4. Телятников А.О. Разработка объектной модели распределенной базы данных // Наукові праці ДонНТУ. Випуск 74. – Донецьк: ДонНТУ, 2004. – С. 192–200.
5. Лаздынь С.В., Телятников А.О. Оптимизация распределенных баз данных с использованием генетических алгоритмов // Вестник ХГТУ. – Херсон: ХГТУ, 2004. – № 1(19). – С. 236–239.

Надійшла до редакції 17.08.2005 р.

УДК 361.3

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ОПТИМИЗАЦИИ ГИЛЬОТИННОГО РАСКРОЯ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

А.М. Фонов

Донецкий национальный технический университет

ВВЕДЕНИЕ

Промышленность производства мебели представлена главным образом двумя отраслями: серийное и мелкосерийное производство мебели. Для первого характерным является: производство большого количества однотипных изделий; наличие дневного, недельного или месячного плана производства; применение в технологическом процессе раскроя распиловочных станков с двумя – пятью пилами и возможностью одновременной обработки до 8 –ми листов (заготовок); использование в процессе раскроя только стандартных листов с размерами (1270x1830 и 3500x1830); изготовление партий одинаковых изделий; возможность использования заранее составленного набора карт раскроя.

Мелкосерийное мебельное производство характеризуется в первую очередь небольшими партиями изделий и широким ассортиментом изготавливаемой продукции. Это приводит к необходимости частого составления карт раскроя, а также появлению большого количества типоразмеров мерных остатков. Разнообразие типоразмеров деталей и мерных остатков приводит к следующей ситуации:

а) нет возможности использовать заранее подготовленные планы раскроя, которые широко применяются в серийном производстве;

б) наличие деталей разной размерности приводит к появлению большого числа остатков;

в) для экономии материала появляется необходимость раскроя мерных остатков.

Поэтому учет и дальнейшее использование мерных остатков играет большую роль в автоматизации процесса гильотинного раскроя в условиях мелкосерийного производства.

В мелкосерийном производстве применяются форматно-раскройные станки с одной пилой, и возможностью раскроя одной или нескольких заготовок, например станок круглопильный форматно-раскройный модели САС-2500/САС-3200.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И АКТУАЛЬНОСТЬ

В мелкосерийном производстве мебели задача раскроя неразрывно связана с задачей выполнения заказа Z_i к определенному времени t_i . В [1, 2] отмечалось, что качество раскроя напрямую связано с размером задачи раскроя. Таким образом логично предположить, что решение задачи раскроя $Z' = \{Z_1, Z_2, Z_3 \dots Z_n\}$ даст лучший или аналогичный результат чем набор отдельно решаемых задач раскроя Z_i . При формировании Z' , на заказы Z_i накладывается временное ограничение (1) и ограничение на используемое в i -ом раскрое сырье (2).

$$Z_i \in Z', \text{ а́ñëè } t_i \leq T$$

(1)

$$S' = S_1, S_2, \dots, S_n$$

(2)

где T – время выполнения раскроя для i -го заказа.

Таким образом, в реальном производстве, имеем набор задач $Q = \{Z_j, j = 1 \dots n\}$, которые необходимо решить к времени T_j .

В мелкосерийном производстве часто возникает ситуация, когда необходимо изготовить изделие или набор изделий в кратчайшие сроки. С другой стороны поиск оптимальной карты раскроя может занять некоторое время, величина которого возрастает с увеличением числа деталей. Главная проблема состоит в том, что в условиях мелкосерийного производства у нас нет возможности использовать заранее подготовленные карты раскроя (как это можно сделать в серийном производстве, где набор изделий и деталей их составляющих известен заранее).

В этом случае актуальной является проблема сокращения времени затрачиваемого на поиск карт раскроя. Одним из возможных решений этой проблемы может быть алгоритм поиска карт раскроя в режиме реального времени. Используя имеющиеся в распоряжении персональные компьютеры, изготовитель мебели может проводить оптимизацию карт раскроя, в то время когда форматно-раскройный станок раскраивает ранее найденную карту раскроя заготовки.

На алгоритм оптимизации в этом случае накладываются дополнительные ограничения:

- алгоритм никогда не должен задерживать работу форматно-раскройного станка. Это означает, что, всякий раз, когда диспетчер станка вводит команду ввода новой карты раскроя, оптимизация должна быть приостановлена и карта раскроя должна быть предоставлена в течение не-

- скольких миллисекунд;
- алгоритм должен предусматривать исключение из задачи оптимизации раскроя тех деталей, которые уже получены;
- начальная задержка перед стартом резки первого листа должна быть уменьшена до максимально возможной степени.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ГИЛЬОТИННОГО РАСКРОЯ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ РАБОЧИЙ-ХОЗЯИН.

Различают синхронный и асинхронный параллельный генетический алгоритм (ГА). В синхронном ГА обмен особями производится одновременно для всех популяций при поступлении синхросигнала.

В асинхронных параллельных ГА обмен между популяциями выполняется по наступлению некоторого локального события в отдельно взятой популяции. Синхронизация всех подпопуляций не производится, за счет чего асинхронные ГА работают быстрее.

В качестве алгоритма оптимизации раскроя в реальном времени, использована модификация генетического алгоритма гильотинного раскроя (ГАГР) [2]. На основе ГАГР реализован асинхронный параллельный генетический алгоритм гильотинного раскроя (ПГАГР). Он позволяет в любой момент времени T_i производить выбор лучшего на данный момент решения R_i из множества существующих решений R .

Различают несколько основных моделей параллельных ГА рис. 1.

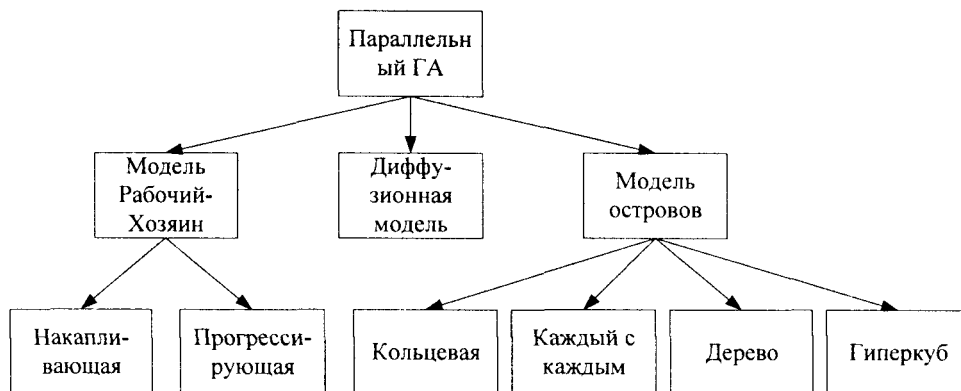


Рис. 1. Классификация моделей параллельных ГА

На основе анализа моделей параллельных ГА [3, 4, 5, 7] можно сделать вывод, что наиболее подходящей для реализации асинхронного обмена между подпопуляциями является модель Рабочий-Хозяин. Рассмотрим эту модель более подробно.

Модель Рабочий-Хозяин простая, но эффективная для некоторых задач [3] модель параллельного генетического алгоритма, которую можно реализовать даже на одном персональном компьютере (ПК) создав несколько потоков управления (thread). На каждой итерации обмена происходит передача лучших особей из популяций *Рабочий1*, *Рабочий2* и т.д. в популяцию *Хозяин*. Тот факт, что все популяции-рабочие взаимодействуют с одной главной популяцией-хозяином, позволяет реализовать асинхронную передачу особей от популяций «Рабочих» к «Хозяину». В классической модели Рабочий-Хозяин развитие популяций-рабочих PW_k идет независимо друг от друга. При достижении условия обмена особями значения истина производится отбор и передача лучших индивидуумов из популяции-рабочих в популяцию-хозяин PF в зависимости от значения фитнес функции.

Подпопуляция «Хозяин» может быть двух типов: накапливающая – производит сбор лучших вариантов решения, прогрессирующая – производит сбор лучших решений и пытается эволюционировать сама. Схема модели Рабочий-Хозяин представлена на рисунке 2.

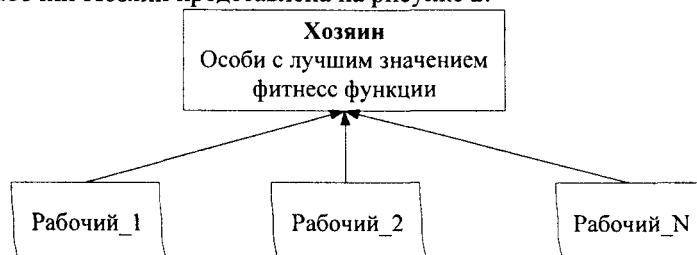


Рис 2. Модель Рабочий – хозяин

Рассмотрим алгоритм работы параллельного генетического алгоритма на основе модели «Рабочий»-«Хозяин» (ПАГР-РХ).

1. Создаем k популяции рабочих – PW_k .
2. Для каждой популяции PW_k выполняем один шаг ГАГР.
3. Создаем популяцию хозяин – PF .
4. По окончании шага ГАГР каждый «Рабочий» передает m особей с лучшим значением фитнес функции, «Хозяину».
5. Если время раскроя j -ой заготовки T_j еще не наступило, возвращаемся к шагу 2.
6. Иначе отбираем из FP особь H , которая содержит часть с лучшим раскроем одной из заготовок (часть стринга).
7. Из выбранной особи извлекается карта раскроя лучшей заготовки.
8. Из генотипа популяций P исключаются заготовка, вошедшая в карту раскроя.
9. Из генотипа популяций P исключаются детали, вошедшие в карту раскроя
10. Индивидуумы всех популяций пересчитываются с помощью «жадного» алгоритма раскроя.
11. Если раскрой не завершен, переходим к 2.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Тестирование проводилось на компьютерах со следующей конфигурацией: популяция-хозяин и две популяции-рабочие вычислялись на Pentium 4 1700 МГц, объем ОЗУ – 512 Мбайт DDR-2700, остальные популяции-рабочие вычислялись с помощью четырех компьютеров Intel Celeron 2000 МГц, объем ОЗУ – 256 Мбайт DDR-2700. Вычисления производились в операционной системе Windows XP Professional, Service Pack 2.

Таблица 1. Характеристика тестовых наборов

№ набора	Число деталей, %			
	больших	маленьких	широких	длинных
1	25	25	25	25
2	10	10	10	70
3	10	10	70	10
4	10	70	10	10
5	70	10	10	10
6	55	15	15	15
7	15	55	15	15
8	20	40	20	20
9	10	40	25	25
10	20	20	30	30

Таблица 2. Классы деталей

Класс	Описание	Распределение по, % от размера заготовки	
		длине	ширине
1	Широкая	[1, 20]	[35, 60]
2	Длиная	[30, 60]	[1, 20]
3	Большая	[30, 60]	[30, 60]
4	Малая	[1, 10]	[1, 10]

Численный эксперимент проводился в два этапа. На первом этапе ставилась задача рассмотреть различные классы задач раскроя и определить показатели работы алгоритма для этих задач. Разделение задач раскроя на классы (таблица 1) проведено на основе линейных размеров деталей. Тестовые задачи формировались с помощью эталонного теста [6] и его модификации – теста линейной размерности. Общее число деталей для всех наборов задач $N=500$, размер заготовки 3500x1830 мм.

Для каждого набора задач (таблица 1) было решено 10 тестовых примеров. В таблицах 3 и 4 приведены такие показатели найденных карт раскроя, как: лучшая и худшая плотность заполнения заготовки Q_i , максимальное время которое понадобилось алгоритму, что бы получить карту раскроя одной заготовки – $t_{\max i}$, средняя плотность заполнения $Q_{\text{ср}}$. Результаты экспериментов приведены для двух наборов:

- набор №4, в котором преобладают детали маленького размера;
- набор №5 состоящих из частей среднего и большого размеров;

В качестве худшей заготовки выбирается заготовка с максимальной площадью потерь материала Q_i , но без учета последней заготовки участвующей в раскрое.

Таблица 3. Результаты ПАГР-РХ полученные для разного числа популяций-рабочих (Набор №4)

Число рабочих	Лучшая Q_i		Худшая Q_i *		$t_{\max i}$, сек.		$Q_{\text{ср}}$	
	Набор №4	Набор №5	Набор №4	Набор №5	Набор №4	Набор №5	Набор №4	Набор №5
2	97,72	91,51	72,59	65,74	25,9	16,9	93,58	82,47
3	97,83	90,86	74,45	67,45	23,7	15,8	93,37	83,24
4	96,99	91,27	72,34	62,87	22,6	14,2	94,11	82,69
5	98,12	92,06	69,41	64,65	20,8	12,7	94,22	82,94
7	97,68	91,47	73,78	66,54	21,1	12,9	93,87	83,19
10	97,85	92,84	73,24	64,78	18,9	12,5	94,03	82,75

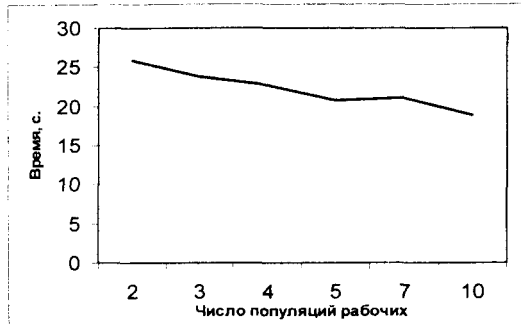


Рис. 3а. Среднее время поиска карты раскроя от числа рабочих популяций



Рис. 3б. Зависимость средней плотности заполнения от числа рабочих популяций

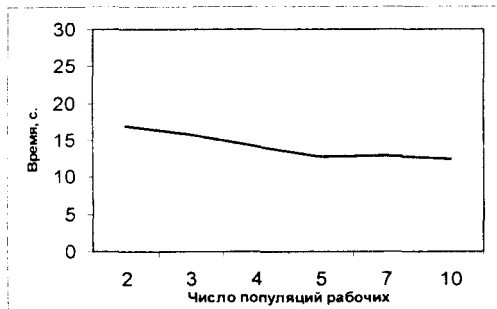


Рис. 4а. Среднее время поиска карты раскроя от числа рабочих популяций



Рис. 4б. Зависимость средней плотности заполнения от числа рабочих популяций

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

- Число популяций рабочих не оказывает существенного влияния на скорость поиска приемлемого решения. Анализ решаемых классов задач показал, что наборы, состоящие из деталей большой и средней размерности, имеют худший показатель плотности заполнения; при этом скорость их решения в среднем на 25% выше, чем у других классов задач.
- Время поиска решения незначительно уменьшается с увеличением популяций-рабочих.
- ПГАГР-РХ обладает свойством устойчивости на различных классах решаемых задач, разница между показателями для одного класса задач не превышает 4-5%, плотность заполнения повышается для задач с большим числом мелких и средних деталей.

На втором этапе численных экспериментов производилось сравнение результатов параллельного генетического алгоритма на основе модели Рабочий-Хозяин и его предшественников: генетического алгоритма гильотинного раскроя и параллельного генетического алгоритма на основе модели островов, а также сравнение с методом генетического гильотинного алгоритма [8].

В [8] рассматривается генетический алгоритм поиска минимума в задаче двумерного раскроя полубесконечного рулона фиксированной ширины. Для корректного сравнения результатов, сформируем тестовые задачи тем же способом, который описан в работе Мухачевой А.С. и Чиглинцева А.В. [8]. Ширина заготовки $W=255$; нижняя и верхняя граница ширины прямоугольников по отношению к ширине W соответственно равны 0,15 и 0,2; нижняя и верхняя граница длины прямоугольников по отношению к ширине W соответственно равны 0,15 и 0,5; каждый прямоугольник имеет право поворота на 90° . В раскрое участвуют прямоугольники m типов, мощность каждого типа – M .

Таблица 4. Плотность заполнения Q и время решения t , полученные методами ГАГР, ПГАГР-МО, ПППГР-РХ, СС1, СС2

М x m	ГАГР		ПГАГР-МО		ПППГР-РХ		СС1		СС2	
	Q	T, c	Q	t, c	Q	t, c	Q	t, c	Q	t, c
20x20 = 400	87,12	225	87,54	134	86,24	84	90,70	2	91,26	3
40x20 = 800	87,34	484	90,25	338	89,47	177	93,44	3	93,83	5
60x20 = 1200	87,24	712	91,68	456	89,74	244	93,82	4	94,00	8
80x20 = 1600	89,56	1227	92,04	478	90,12	301	93,83	5	94,45	10
40x40 = 1600	88,45	1186	91,86	473	89,56	289	90,46	5	91,20	8
80x40 = 3200	88,57	1245	91,84	498	89,42	458	92,83	6	93,23	10
120x40 = 4800	89,25	1445	92,12	537	91,25	647	9,86	7	93,89	13
160x40 = 6400	90,31	1958	92,33	596	91,86	856	93,96	11	94,03	23

Для уменьшения элемента случайности каждый пример запускался 10 раз (а не 3, как в [8]), в качестве результата рассчитывалась Q – средняя плотность заполнения по 10 задачам.

Для параллельного генетического алгоритма на основе модели островов (ПГАГР-МО) и алгоритма на основе модели Рабочий-Хозяин (ПГАГР-РХ), число используемых параллельных популяций равно 4.

Средние значения плотности заполнения и времени решения приведены в таблице 4.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

- Из модификаций алгоритма ГАГР лучшие результаты показал параллельный генетический алгоритм на основе модели островов. Это можно объяснить тем, что алгоритм ПГАГР-РХ работает в режиме реального времени и формирование оптимального раскроя происходит поэтапно, чем может отсекается часть решений.
- Алгоритмы СС1 и СС2 имеют лучший показатель плотности заполнения, что может быть объяснено тем, что они предназначены для чистой максимизации плотности заполнения, а все модификации алгоритма ГАГР оптимизируют технологический процесс раскроя в комплексе с технологией производства, учитывая число элементарных операций и длину маршрута реза.
- Алгоритмы СС1 и СС2 на порядок превосходят алгоритм семейства ГАГР по времени работы. Однако, десять минут в раскрое задачи состоящей из 6400 деталей, составят порядка процента от общего времени затраченного на весь технологический процесс раскроя, начиная от составления карт раскроя и заканчивая получением и маркировкой всех деталей.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Предложенный алгоритм легко модифицировать для добавления новых задач раскроя Z в Q . Это позволит расширять задачу раскроя синхронно с поиском решения текущей задачи раскроя Z' . При этом все индивидуумы популяций должны быть пересчитаны с учетом нового генного материала (деталей). Будет целесообразно использовать возможность добавления Z в Q в момент T_j после N -го шага описанного выше алгоритма. Еще одним направлением развития ПГАГР-РХ, является модификация структуры модели «Рабочий-Хозяин». Используя в качестве базовой схемы обмен по дереву, можно построить более сложный, многоуровневый алгоритм.

Вторым направлением развития алгоритма является минимизация времени поиска решения. Для задач состоящих из отдельных наборов однотипных деталей, следует исследовать возможность предварительной группировки таких деталей, и дальнейшее использование этих групп в процессе раскроя.

РЕЗЮМЕ

Розглядається задача гільотинного розкрою в режимі реального часу в умовах дрібносерійного меблевого виробництва. Для її рішення використана модифікація генетичного алгоритму гільотинного розкрою, що використовує проблемно-орієнтовані оператори схрещування й мутації. На основі ГАГР реалізований асинхронний паралельний генетичний алгоритм гільотинного розкрою на основі моделі «Робітник»-«Хазяїн». У ході експеримент встановлено, що ПГАГР-РХ має властивість стабільності на різних класах розв'язуваних завдань, різниця між показниками для одного класу завдань не перевищує 4-5%, щільність заповнення підвищується для завдань із більшим числом дрібних і середніх деталей і досягає в деяких випадках 94%.

SUMMARY

The problem under consideration is real time guillotine cutting in a mode of small-scale furniture manufacture conditions. Modification of genetic algorithm of guillotine cutting, which uses problem - oriented operators of crossover and mutations is used for its solution. Asynchronous parallel genetic algorithm of guillotine cutting is realized on the basis of GAGC according to the "Worker" - "Owner" model. During the experiments it is established, that PGAGC-WO has a property of stability on different classes of problems being solved, the difference between parameters for one class of problems does not exceed 4-5 %, the density of filling raises for problems with the larger number of fine and medium details and reaches 94 % in some cases.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мухачева Э.А. Рациональный раскрой промышленных материалов, Применение в АСУ. Машиностроение. 1984. – 176 с.
2. Скобцов Ю.А., Фонов А.М. Эволюционный подход к решению задачи раскроя листа гильотинным резом // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Обчислювальна техніка та автоматика, випуск 64. – Донецьк: ДонНТУ, 2003. – С. 248-259.
3. John Koza, Genetic Programming 1998, Paperback, 1999.
4. V. Scott Gordon, Darrell Whitley, Serial and Parallel Genetic algorithm as function Optimizers, The 5th International Conference on Genetic Algorithm, Urbana Champaign 1993. – PP. 177-183
5. <http://www.geatbx.com/docu/algparal.html>.
6. Fekete S.P. and Schepers J., On more-dimensional packing III: Exact algorithms, Report no. 97.290, Technical University Berlin, D-10623 Berlin, Germany (1997), revised (2000).
7. Adamadis P. Review of parallel genetic algorithms bibliography. Tech. Rep., Aristotle Univ., Thessalonik, Greece, http://www.control.ee.auth.gr/panos/papers/pga_rewrite.ps.gz.
8. Мухачева А.С., Чиглинец А.В., Генетический алгоритм поиска минимума в задачах двумерного гильотинного раскроя // Информационные технологии. – 2001. – №3. – С. 27-31.

Надійшла до редакції 11.08.2005 р.

УДК 511.3

МЯГКИЕ МОДЕЛИ SWOT-АНАЛИЗА ДЛЯ СИСТЕМ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ

М.А. Слепцова

Введение

SWOT-анализ, т.е. анализ сильных и слабых сторон объекта, возможностей и угроз является одним из основных инструментов принятия решений в современном менеджменте. SWOT-анализ – это динамический процесс принятия решений, направленный на определение рейтинга факторов внутренней и внешней среды, ключевых факторов, которые положительно или отрицательно влияют на соответствующую проблему деятельности организации или индивидуума. SWOT-анализ определяет также баланс между факторами, влияющими на результат, определяя суммарный перевес положительных или отрицательных факторов. На основе рейтинговых расчётов определяются мероприятия для менеджмента и принимаются решения об их очередности и приоритете. Методы нечёткой математики позволяют развить традиционные модели принятия решений, давая лицам, принимающим решение, данные для оценки надёжности принимаемых решений и рискосодержания менеджерских мероприятий, и др. Модели принятия решений, которые строятся на основе методов нечёткой математики принято называть мягкими. Мягкие модели SWOT-анализа в работе строятся на основе принципа расширения Заде ([1]) и нечетких сетевых моделей, исследованных в [2], [3].

1. Алгоритм классического SWOT-анализа

Результаты SWOT-анализа представляют в табличной форме (табл.1):

Таблица 1. Таблица SWOT-анализа

Фактор $i, i = 1, 2, \dots, n$	Вероятность, P_i	Значимость, I_i	Рейтинг, R_i	Менеджмент
1.				
.....				
n.				

Здесь SWOT – множество всех факторов, событий, проблем, ситуаций; S – множество сильных сторон; $S \in \text{SWOT}$; W – множество слабых сторон; $W \in \text{SWOT}$; O – множество возможностей; $O \in \text{SWOT}$; T – множество угроз; $T \in \text{SWOT}$; $i = 1, 2, \dots, n$ – номера элементов множества SWOT; I_i – значимость элемента i (серьёзность, сила воздействия); P_i – вероятность проявления фактора i .

Рейтинг фактора определяется по формуле $R_i = P_i * I_i$. Рейтинг сильных сторон $R_S = \sum_{i \in S} (P_i * I_i)$. Рейтинг группы слабостей $R_W = \sum_{i \in W} (P_i * I_i)$. Рейтинг группы возможностей $R_O = \sum_{i \in O} (P_i * I_i)$. Рейтинг группы угроз $R_T = \sum_{i \in T} (P_i * I_i)$.

Для оценки и принятия решений рассчитывают B_{SW} – баланс сильных и слабых сторон и B_{OT} – баланс возможностей и угроз;

$$B_{SW} = R_S - R_W ; \quad (1)$$

$$B_{OT} = R_O - R_T . \quad (2)$$

Результаты балансных расчётов и их динамику во времени (или по другим признакам анализа) можно представить графически (рис.1).

2. Мягкая модель нечёткого SWOT-анализа.

В менеджменте многие задачи, модели, функции и т.п. рассматриваются, как правило, с теми или иными детерминированными параметрами. Однако в реальной жизни, в рыночных условиях управления процессами большинство параметров «размыто», их точные значения неизвестны, и они могут задаваться нечеткими числами.

В классическом понимании метод SWOT не даёт строгий научный результат, поскольку само по себе количественное оценивание факторов является субъективным. Приписывание важностей в четком числовом виде тем или иным факторам может существенно затруднить работу экспертов, которые, воз-

можно, не уверены в своих оценках. А в дальнейшем расчеты, использующие эти факторные оценки, могут давать неправильные результаты.

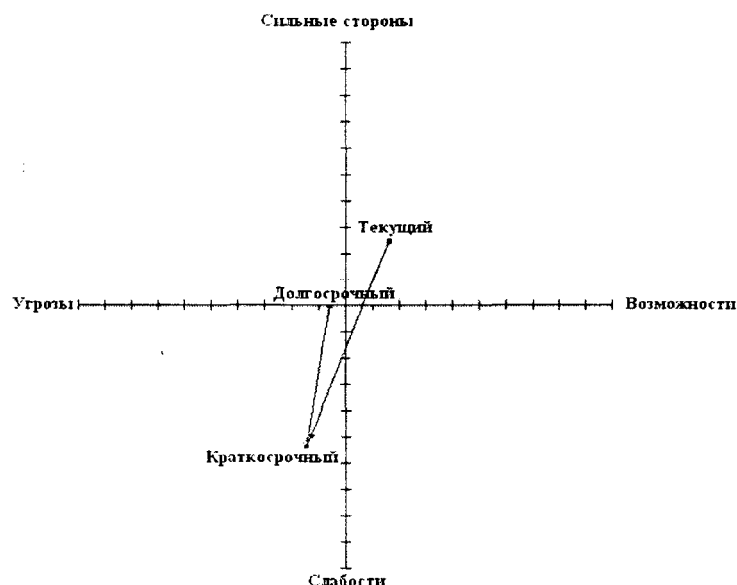


Рис.1. Результаты балансных расчётов и их динамика во времени

Поэтому естественным и целесообразным оказывается применение теории нечетких множеств в SWOT-анализе.

В работе предложена модель нечёткого SWOT-анализа, данные о которой сводятся в таблицу 2.

Таблица 2. Таблица нечёткого SWOT-анализа

Фактор i $i = 1, 2, \dots, n$	Вероятность P_i	Значимость			Рейтинг			Менеджмент
		I_i	I_{Li}	I_{Ri}	R_i	R_{Li}	R_{Ri}	
1.								
.....								
n.								

Важность (значимость) задается в виде треугольных нечётких чисел $[I_i, I_{Li}, I_{Ri}]$, где I_{Li} и I_{Ri} – значения левого и правого скосов (разбросов).

Тогда рейтинг будет также характеризоваться тройкой чисел: $[R_i, R_{Li}, R_{Ri}]$ где

$$R_i = P_i * I_i, \quad R_{Li} = P_i * I_{Li}, \quad R_{Ri} = P_i * I_{Ri}.$$

Рейтинг группы SWOT:

$$R_S = [\sum_{i \in S} R_i, \sum_{Li \in S} R_{Li}, \sum_{Ri \in S} R_{Ri}], \quad R_W = [\sum_{i \in W} R_i, \sum_{Li \in W} R_{Li}, \sum_{Ri \in W} R_{Ri}],$$

$$R_O = [\sum_{i \in O} R_i, \sum_{Li \in O} R_{Li}, \sum_{Ri \in O} R_{Ri}], \quad R_T = [\sum_{i \in T} R_i, \sum_{Li \in T} R_{Li}, \sum_{Ri \in T} R_{Ri}].$$

Адаптируя формулы (1) и (2) для треугольных чисел, получим:

$$B_{SW} = [\sum_{i \in S} R_i - \sum_{i \in W} R_i, \sum_{Li \in S} R_{Li} + \sum_{Li \in W} R_{Li}, \sum_{Ri \in S} R_{Ri} + \sum_{Ri \in W} R_{Ri}],$$

$$B_{OT} = [\sum_{i \in O} R_i - \sum_{i \in T} R_i, \sum_{Li \in O} R_{Li} + \sum_{Li \in T} R_{Li}, \sum_{Ri \in O} R_{Ri} + \sum_{Ri \in T} R_{Ri}].$$

Пример результата балансовых расчетов представлен графически на рис.2.



При наличии большого числа факторов экспертную оценку удобнее проводить, присваивая числовые значения значимости не для каждого фактора отдельно, а задавая их парные сравнения. Таким образом получается сеть отношений предпочтения. Дуги сетевой модели парных сравнений задают направления роста весовых показателей сравниваемых объектов.

The diagram illustrates the SWOT analysis model. It begins with an initial state 'SI' (represented by a circle) which feeds into a matrix 'G1'. This matrix 'G1' is a 2x2 matrix with four nodes and four directed edges. From 'G1', the flow branches into four intermediate states: 'S', 'W', 'O', and 'T' (each represented by a circle). Each of these intermediate states then feeds into a corresponding matrix: 'Gs' for 'S', 'Gw' for 'W', 'Go' for 'O', and 'Gt' for 'T'. Each of these matrices (Gs, Gw, Go, Gt) is a 2x2 matrix with four nodes and four directed edges. The outputs of these matrices are grouped by a large bracket on the right, leading to a box labeled 'ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА' (Objects of Analysis).

377

В наиболее распространенных методах рейтинговой классификации объектов, заданных парными сравнениями используют приближенные вычисления, допускаются погрешности. При удовлетворении отношению транзитивности направлений сравнения полученные веса не всегда транзитивны. В частности, такие погрешности возможны при использовании метода анализа иерархий Т.Саати, поскольку нахождение компонентом собственного вектора производится с помощью приближенных методов (среднего геометрического и др.).

Эффективный метод для подобных задач – *метод критического пути*, который является не приближенным, а точным.

Рассмотрим метод взвешивания объектов парных предпочтений на основе мультипликативного критического пути.

Дано: $n \times n$ матрица отношений предпочтения $A = (a_{ij})$, $a_{ji} = 1/a_{ij}$, $a_{ij} \geq 1$.

Эта матрица представляется сетью отношений предпочтения $N = (V, A)$, где $V = \{1, 2, \dots, n\}$, а $(a_{ij}) \in A$ – дуги сети, которым сопоставлены a_{ij} .

$a_{ji} = w_i / w_j$ – отношение весов, определяющих относительные предпочтения между w_i и w_j .

Найти: веса объектов w_i .

Решение.

1) Вес стартового узла w_{st} принимаем равным 1.

2) Прямой ход:

$$w_{j,П} = \max_{i \in PREDj} \{w_{i,П} * a_{ij}\}, \forall j,$$

где $PREDj$ – множество предшественников узла j .

3) Обратный ход из конечной вершины fin :

$$w_{fin,П} = w_{fin,O} = w_{кр}; \quad w_{j,O} = \max_{i \in SUCCj} \{w_{i,П} / a_{ij}\}, \forall j,$$

где $SUCCj$ – множество последователей узла j .

4) Находим мультипликативные путевые резервы F_i

$$F_i = w_{j,O} / w_{j,П}.$$

Если $F_i = 1$, то вершина j входит в мультипликативный критический путь сети предпочтений.

5) Весовые рейтинги объектов выбирают из интервалов $w_j \in [w_{j,П}, w_{j,O}]$.

6) Найденные значения можно нормализовать: $w_j^* = w_j / w_{fin}$.

Критический путь – самый длинный путь в сети предпочтений.

Если через вершину j сети проходит несколько путей, то для удовлетворения всем путевым неравенствам вес объекта j следует взять равным наибольшему из значений путевых коэффициентов, приводящих к j .

Расчёты вдоль путей из стартовой вершины называются прямым ходом вычислений.

Мультипликативный критический путь может не охватывать все вершины сети предпочтений. Поэтому веса узлов не лежащих на критическом пути определяются неединственным образом. При выборе веса некритических вершин w_i следует учитывать значение путевых резервов F_i , значения которых $F_i \geq 1$. Для критических вершин путевые резервы $F_i = 1$. Вес некритических вершин может выбираться из интервала $w_i \in [L_i, L_i * F_i]$, где L_i – левая граница интервала возможных значений, $L_i * F_i$ – его правая граница. Значение F_i является множителем, который определяет насколько значение на правой границе интервала выбора w_i превышает значение на левой границе.

4. Мягкая модель SWOT-анализа на основе нечетких парных сравнений.

Если объекты сравнения связаны нечёткими парными предпочтениями, для решения соответствующих задач используют принцип расширения Заде.

Рассмотрим подход к задаче анализа нечетких сетей парных предпочтений.

Дано: нечеткая сеть предпочтений с n вершинами, представленная нечетким ориентированным графом $G = \{V, D, \tilde{A}\}$, где $V = \{1, 2, \dots, n\}$ – множество вершин, соответствующих множеству объектов или факторов сети предпочтений; $i, j \in V$ – вершины графа; $st = 1$ – единственная начальная вершина G ; fin – единственная конечная вершина G ; $D = \{r\}$ – множество ориентированных дуг $r = (i, j)$ в графе G ; $\tilde{A}: D \rightarrow \{\tilde{a}_r\}$ – веса дуг r , представляющие нечёткие предпочтения объектов j над объектами i , где символ $\sim$ используется для обозначения надчёркиванием нечётких множеств, чисел, переменных и функций; h – число дуг; $\tilde{a}_r = \{(x, \mu_r(x)) | x \in R\}$ – нечеткие парные предпочтения, представленные нечёткими величинами $(x, \mu_r(x))$ с функциями принадлежности $\mu_r(x)$ LR-типа, которые принимают значения из интервала $\mu_r(x) \in [0, 1]$; $\tilde{a}_r = \{a_r^\alpha = [a_r^{\alpha L}, a_r^{\alpha R}], \alpha \in [0, 1]\}$ – представление $\tilde{a}_r$ множеством α -уровней (α -срезов); $[a_r^{\alpha L}, a_r^{\alpha R}]$ – интервальное представление нечёткой величины $\tilde{a}_r$ на α -уровне; $a_r^{\alpha L}, a_r^{\alpha R}$ – левая (L) и правая (R) граница α -срезов нечёткой величины $\tilde{a}_r$ соответственно.

Путь p в сети G – это последовательность дуг r и соответствующих им предпочтений $\tilde{a}_r$, $P = \{p\}$ – множество путей в G , $P = \{p_j\}$ – множество путей в G из начальной вершины в вершину j , P_r – множество путей, которые проходят через вершину j или дугу r .

Найти: веса вершин сети $\tilde{w}_j$, представленные множеством интервалов $[w_r^{\alpha L}, w_r^{\alpha R}]$ на α -срезах, где $w_r^{\alpha L}, w_r^{\alpha R}$ – левая (L) и правая (R) граница α -срезов нечёткой величины $\tilde{w}_j$ соответственно.

Решение.

Вес стартовой вершины принимаем равным некоторой константе, например нечёткой единице, $\tilde{w}_{st} = \tilde{1}$ или другому значению.

Значения нечётких величин $\tilde{w}_j$ получаем в виде нечёткого расширения функции w_j , сохранив там рекуррентные вычисления

$$\tilde{w}_j = \tilde{MAX}_{i \in PRED_j} \{\tilde{w}_i \otimes \tilde{a}_{ij}\}, \quad (3)$$

или, исключив их,

$$\tilde{w}_j = w_1 \otimes \tilde{MAX}_{P_j} \left\{ \bigotimes_{(i,k) \in P_j} \tilde{a}_{ij} \right\}. \quad (4)$$

Здесь $\otimes$ – символ операции умножения нечётких величин (расширенное умножение), $\tilde{MAX}$ – операция взятия максимума нечётких величин (нечёткий максимум).

Модель (3) искомым нечетких величин $\tilde{w}_j$ представим левым и правым граничными значениями на α -уровнях:

$$\tilde{w}_j^{\alpha L} = MAX_{i \in PRED_j} \{\tilde{w}_i^{\alpha L} \otimes a_{ij}^{\alpha L}\}, \quad \tilde{w}_j^{\alpha R} = MAX_{i \in PRED_j} \{\tilde{w}_i^{\alpha R} \otimes a_{ij}^{\alpha R}\}.$$

Аналогично, модель (4) представляется выражениями

$$w_j^{\alpha L} = w_1^{\alpha L} * MAX_{P_j} \left\{ \prod_{(i,k) \in P_j} \alpha_{ik}^{\alpha L} \right\}, \quad w_j^{\alpha R} = w_1^{\alpha R} * MAX_{P_j} \left\{ \prod_{(i,k) \in P_j} \alpha_{ik}^{\alpha R} \right\}.$$

Разработанное математическое и алгоритмическое обеспечение реализовано в виде системы поддержки принятия решений.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано дві основні моделі м'якого SWOT-аналізу, що будуються на основі використання нечітких експертних оцінок. Перша модель є нечітким розширенням класичного алгоритму з прямим призначенням рейтингу факторів. Друга модель передбачує використання нечітких парних порівнянь факторів та запропонованого в роботі метода нечіткого мультиплікативного критичного путі.

SUMMARY

Two fundamental models of soft SWOT-analysis are proposed, which are based on using fuzzy expert ratings. The first model is fuzzy widening of classic algorithm with straight factors rating fixing. Second model suppose using of fuzzy pair comparisons of factors and proposed by us fuzzy multiplicative critical path method.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fundamentals of fuzzy sets. / edited by D.Dubois and H.Prade. Kluwer Academic Publishers. – 2000. – 647 p.
2. Слепцов А.И., Тышук Т.А. Метод нечёткого критического пути сетевого планирования и управления. // Кибернетика и системный анализ. – 2003. – №3. – С. 58-72.
3. Slyeptsov A.I., Tyshchuk T.A. Fuzzy temporal characteristics of operations for project management on the network models basis // European J. of Operational Research. – 2003. – V.147. – P. 253-265.

Надійшла до редакції 15.08.2005 р.

УДК: 621.37

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ В ЗАДАЧАХ НЕЙРОСЕТЕВОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И КЛАССИФИКАЦИИ

Хмелевой С.В., Скобцов Ю.А., Панченко З.В.*

Донецкий национальный технический университет

*ЗАО «Фарлел Телеком Холдинг», г. Донецк

1. Введение.

Данная работа посвящена вопросу предварительной обработки данных в задачах классификации и прогнозирования временных рядов. Поскольку большинство методик прогнозирования, в том числе и нейросетевая, применимы для стационарных временных рядов, возникает необходимость изучения влияния их стационарности на точность получения прогноза. В случае наличия избыточного набора, влияющих на прогнозируемую величину факторов необходимо их сокращение. Показано применение ранее не использовавшихся для этой цели компактного генетического алгоритма (Compact Genetic Algorithm – КГА) при сокращении переменных для прогнозирования с помощью нейронных сетей (НС). Модифицирован шаг настройки вероятностного вектора КГА для увеличения скорости сходимости алгоритма.

Предварительное решение данной задачи с помощью нейронных сетей рассматривалось в [1], вопросы анализа влияния стационарности на точность прогноза затрагиваются в [2], отбор компактного множества влияющих факторов из избыточного набора обсуждается в [3]. КГА впервые предложен в [4], основные формулы для настройки шага этого алгоритма – в [5].

В статье рассматриваются вопросы Data Mining, прогнозирования временных рядов, применения генетических алгоритмов.

Целью данной работы является анализ влияния стационарности ряда на прогностические качества нейронной сети как универсального аппроксиматора, а также предварительный анализ данных, представленных в виде избыточного набора влияющих на прогнозируемую величину факторов, с целью уменьшения количества факторов без значимого уменьшения точности прогноза.

2. Анализ стационарности ряда.

Достоверность и точность прогнозирования существенно зависит от стационарности временных рядов. Поэтому необходимо исследование стационарности, которое позволяет определить применимость соответствующих методов для конкретной задачи.

На этапе обучения НС восстанавливает целевую функцию по множеству наборов обучающей выборки (ОВ), т.е. решает задачу интерполяции. На этапе эксплуатации НС при прогнозировании по полученной аппроксимирующей интерполяционной функции выполняет экстраполяцию значений. Для корректного решения задачи экстраполяции как задачи интерполяции необходимо обеспечить стационарность рядов влияющих факторов $\{X\}$. Для характеристики стационарности можно использовать то, что функция плотности распределения обучающей и тестовой выборок должна оставаться неизменной. Т.о. измерителем стационарности можно назвать величину [2]

$$s = \int_{-\infty}^{\infty} \min(f_{OB}(\{X\}), f_{TB}(\{X\})) dX, \text{ где}$$

$f_{OB}(\{X\})$ – плотность вероятности факторов обучающей выборки,

$f_{TB}(\{X\})$ – плотность вероятности факторов тестовой выборки.

Для стационарных рядов должно выполняться условие $s=1$. Но ввиду многомерности множества влияющих факторов $\{X\}$ легче охарактеризовать стационарность каждого влияющего фактора

$$s_i = \int_{-\infty}^{\infty} \min(f_{OB}(x_i), f_{TB}(x_i)) dx_i.$$

При представлении функции плотности вероятности в числовом виде она описывается с помощью интервалов в виде пар значений (x_j, f_j) , где x_j – центр интервала, f_j – среднее значение плотности вероятности для данного интервала.

$$f_j = \frac{1}{x_j} \int_{\frac{x_{j-1}+x_j}{2}}^{\frac{x_j+x_{j+1}}{2}} f(x) dx$$

Тогда характеристику стационарности можно представить как

$$s_i = \sum_{j=1}^L \min(f_{OB_j}(x_i), f_{TB_j}(x_i)), \text{ где}$$

$f_{IA}(\{x_j\})$ – плотность вероятности j -го фактора обучающей выборки,

$f_{OA}(\{x_j\})$ – плотность вероятности j -го фактора тестовой выборки,

L – количество интервалов функции плотности вероятности.

Общую характеристику стационарности можно получить путем усреднения характеристик стационарности всех факторов.

$$s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i,$$

где N – количество влияющих факторов для данной задачи.

Таким образом, общую характеристику стационарности обучающего множества можно получить по формуле:

$$s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^L \min(f_{IA_j}(x_i), f_{OA_j}(x_i)).$$

3. Отбор значащих факторов.

Рассмотрим два метода отбора существенных факторов: корреляционный анализ и компактные генетические алгоритмы.

3.1. Отбор на основе корреляционного анализа.

В [3] показано, что для отбора значащих факторов можно использовать корреляционный анализ между входными рядами, а также между входными и выходными рядами в ОБ.

Коэффициент корреляции является мерой близости между рядами. Для рядов x и y коэффициент корреляции вычисляется по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum xy - \mu_x * \mu_y}{\tilde{\sigma}_x * \tilde{\sigma}_y}, \text{ где}$$

μ_x, μ_y – математические ожидания,

σ_x, σ_y – среднеквадратические отклонения рядов.

В результате корреляционного анализа влияющих факторов можно удалить некоторые факторы, наиболее связанные с другими факторами, как не несущие новой информации. В результате анализа влияющих факторов с выходными переменными также возможно удаление входных факторов, наименее связанных с выходными переменными.

К сожалению, корреляционный анализ позволяет выявить только линейные зависимости между рядами. При наличии нелинейных зависимостей применение данного анализа затруднено.

3.2. Применение компактного генетического алгоритма для отбора факторов.

В [4] предложен КГА и исследовалась эффективность его применения для задач оптимизации. Отметим, что данный подход допускает крайне простую программную реализацию при сопоставимых с классическим генетическим алгоритмом результатах. Схема компактного генетического алгоритма представлена на рис.1.

В КГА популяция двоичных особей заменяется вектором вероятностей, где для каждого бита хромосом приводится вероятность его нулевого (единичного) значения. Это позволяет компактно представлять исходную популяцию двоичных хромосом. Например, популяция

X1	X2	X3	X4	X5
1	0	1	1	0
1	0	0	1	0
1	0	1	1	0
0	0	0	1	1

может быть представлена в КГА следующим вектором вероятностей.

X1	X2	X3	X4	X5
0.75	0	0.5	1	0.25

Сущность компактного генетического алгоритма состоит в том, что каждую эпоху заново создается микропопуляция. Она создается на основе указанного вероятностного вектора. Далее выполняется кру-

говой турнир, в котором сравниваются между собой фитнес-функции всех особей микропопуляции. После каждого сравнения вероятностный вектор корректируется. Коррекция происходит следующим образом: в случае, если в аллели победителя и побежденного имеют разные значения (0 и 1), вероятность дальнейшего генерации числа, который находится в аллеле победителя увеличивается. Шаг изменения в оригинале [4] равняется $1/n$, где n – полный объем популяции алгоритма. После окончания кругового турнира особи уничтожаются и заново создаются при следующей эпохе. Условием окончания работы алгоритма служит переход всех вероятностей вероятностного вектора к стационарным состояниям (0 или 1), что подразумевает полную определенность генерации особей.

1. Инициализация вероятностного вектора
for $i:=1$ to l do $p[i]:=0.5$;
2. Генерация m особей на основе вероятностного вектора
for $i:=1$ to m do
 $M[i]:=generate(p)$;
3. Выполнение кругового турнира
for $j:=1$ to $m-1$ do
 for $k:=j+1$ to m do
 begin
 winner,loser:=evaluate($M[j]$, $M[k]$)
4. Обновление вероятностного вектора
 for $i:=1$ to l do
 if $p[i]>0$ and $p[i]<1$ then
 return to step 2;
 end
 end
5. Проверка вектора на сходимость
 for $i:=1$ to l do
 if $p[i]>0$ and $p[i]<1$ then
 return to step 2;
6. p представляет конечное решение

Параметры CompactGA:

n : размер популяции

l : длина хромосомы

Рис.1. Схема компактного генетического алгоритма

В случае применения генетических алгоритмов для отбора факторов особь представляется характеристическим вектором, в котором 1 на i -й позиции соответствует вхождению i -го фактора в ОВ, 0 – его отсутствие. Длина особи равняется общему числу всех значащих факторов.

Фитнес-функцией в случае задачи прогнозирования является ошибка прогнозирования нейронной сети для выборки, составленной из закодированных особью факторов. Процесс получения фитнес-функции следующий: составляется обучающая и тестовая выборки (ОВ и ТВ), которые включают в себя факторы, закодированные данной особью. Далее ОВ используется для обучения нейронной сети. После обучения на НС подаем входные параметры ТВ и в результате сравнения полученных на выходе НС параметров и эталонных значений ТВ получаем ошибку прогнозирования. Эта ошибка и используется в качестве фитнес-функции. Особенностью данного применения КГА является то, что ошибка прогнозирования, выдаваемая нейронной сетью, нестабильна, и для одних и тех же ОВ и ТВ различна при различных сеансах обучения одной и той же НС. Таким образом, фитнес-функция особи в КГА представляет из себя случайную величину. Соответственно, при сравнении двух фитнес-функций о преобладании одной над другой можно сказать только с определенной вероятностью. При вычислении фитнес-функции особи, и, соответственно, ошибки прогнозирования, каждую эпоху данный недостаток можно минимизировать.

В алгоритме присутствует параметр n : размер исходной популяции, который остался «в наследство» от стандартных генетических алгоритмов и не основан на структуре самого КГА. На этом параметре

основан размер шага изменения вероятностного вектора. В общем случае, данный параметр можно брать абсолютно произвольно.

Допустим, значение фитнес-функции вычисляется достоверно. Определим величину шага для достижения оптимума за 1 эпоху. Тогда при начальной вероятности каждого элемента вероятностного вектора = 0.5 при размере микропопуляции m имеем множество равновероятных состояний (0 или 1). Вероятность того, что будет выбрано ровно k_1 нулей и $k-k_1$ единиц из множества, содержащего n_1 нулей и $n-n_1$ единиц равна [5]

$$P = \frac{C_{n_1}^{k_1} * C_{n-n_1}^{k-k_1}}{C_n^k}.$$

При сравнении двух значений вероятность того, что будут сравниваться различные значения 0 и 1 (только в таком случае происходит модификация вероятностного вектора для КГА) для размера множества m равна:

$$P_h = \frac{C_{m/2}^1 * C_{m/2}^1}{C_m^2}.$$

Всего при этом выполняется C_m^2 сравнений, соответственно для достижения оптимума за одну эпоху КГА размер шага должен быть равен

$$h = \frac{1}{C_m^2 * P_h} = \frac{1}{(C_{m/2}^1)^2}.$$

В случае недостоверности фитнес-функция описывается случайной величиной с матожиданием μ и среднеквадратическим отклонением σ . Тогда в турнире выполняется сравнение матожиданий случайных величин μ_1 и μ_2 . В том случае, когда $\mu_1 > \mu_2$, вероятность ошибки равна [5]

$$P(\mu_1 - \mu_2 < 0) = 1 - \Phi\left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}\right),$$

где $\Phi(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^z e^{-\frac{z^2}{2}} dz$ – функция Лапласа.

Таким образом, в величину шага должна быть внесена поправка на вероятность неправильного сравнения ошибки. Величину шага необходимо умножить на коэффициент $P = P_{пр} - P_{ош} = 1 - 2 * P_{ош}$.

Тогда окончательная формула шага изменения вероятностного вектора в КГА имеет вид

$$h_m = h * (1 - 2 * P(\mu_1 - \mu_2 < 0)) = \frac{1}{\left(C_{m/2}^1\right)^2} * (1 - 2 * P(\mu_1 - \mu_2 < 0)).$$

4. Описание задачи и практические результаты.

Рассмотрим анализ стационарности и предварительный анализ данных применительно к задаче прогнозирования потоков данных входящих и исходящих каналов провайдера интернет (Internet Service Provider, ISP).

4.1. Описание задачи.

Каждый провайдер имеет входящие и исходящие каналы передачи данных. В зависимости от топологии коммутации потоков данных на оборудовании ISP, один и тот же поток может быть входящим в одном месте и исходящим в другом, к тому же он может мультиплексироваться (становиться частью более крупного потока данных, объединяющего несколько логических потоков в одном физическом).

На рис.2. показаны зависимости данных двух результирующих потоков, которые являются главным численным выражением загруженности каналов провайдера, от времени. Каналы In (общий входной поток, показан на рисунке зеленым) и Out (общий выходной поток, показан фиолетовым) уже включают в себе все входящие и исходящие потоки данных ISP с учетом их мультиплексирования, объединяют несколько логических потоков в одном физическом. Эти данные, а также некоторые другие хранятся в базе данных ISP.

Во время функционирования ISP время от времени происходят т.н. критические ситуации. Это резкие неожиданные всплески или падения объема данных, проходящих через каналы In или Out, происходящие как по вине самого ISP, так и по причинам, не зависящим от провайдера. Такие ситуации для их ликвидации требуют вмешательства обслуживающего персонала. ISP необходимо вовремя определять эти ситуации, а также прогнозировать загруженность каналов (объем данных, проходящих через каналы в единицу времени) в последующие временные интервалы.

Более полное описание задачи и отбор влияющих факторов представлены в [1]. На основе анализа задачи выделен избыточный ряд влияющих факторов. Избыточность подтверждает и то, что некоторые

влияющие факторы ухудшали общую точность прогноза. Дальнейшее оптимальное уменьшение набора влияющих факторов есть одна из задач данной работы.

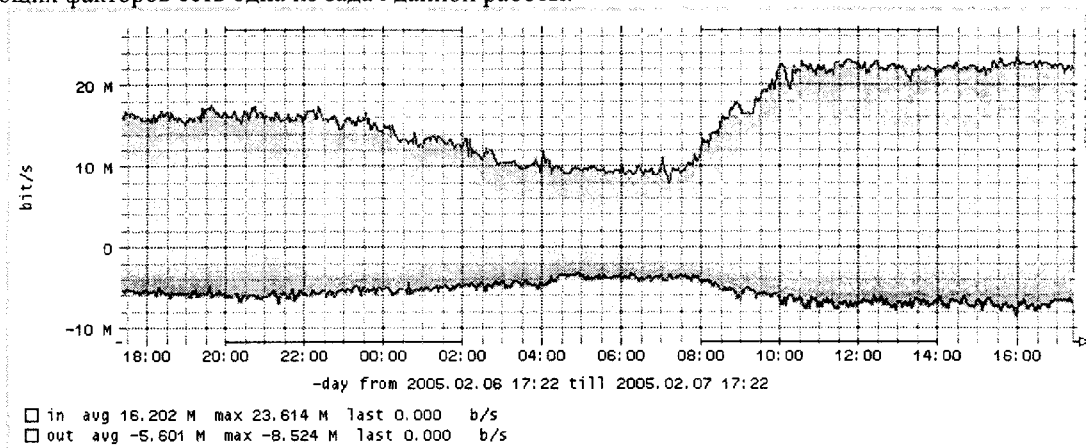


Рис. 2. Общие входной и выходной каналы ISP

4.2. Анализ стационарности рядов входных факторов.

Произведен анализ стационарности временных рядов обучающей и тестовой выборки для данной задачи. Для различных представлений средняя характеристика стационарности была равной 0.82-0.86, что является неплохим показателем. Получена оценка влияния критических ситуаций на стационарность рядов. Сравнение оценок стационарностей полных рядов и рядов, из которых изъяты критические ситуации, не показало значимых изменений. Но сравнение функций плотностей вероятности этих рядов показало значимые их изменения, что говорит о внесении систематических изменений критическими ситуациями в функции плотности вероятности рядов. Анализ стационарности рядов, составленных из критических ситуаций показал значительную нестационарность этих рядов.

4.3. Отбор минимального числа значащих факторов.

Произведено сравнение результатов точности прогноза, выдаваемого нейронной сетью на полном избыточном множестве факторов с прогнозом на множестве факторов с уменьшенной длиной временного ряда до 1 лага (см. [1]), а также на множестве факторов, уменьшенном с использованием корреляционного анализа, стандартного КГА с $n=50$ и КГА с модифицированным шагом.

При простом сокращении длины временного ряда были устранены 4 значащих фактора из 20. Результат прогнозирования улучшился на 5% по сравнению с множеством из полного набора факторов.

При использовании корреляционного анализа для прогнозирования использовалось 10 факторов. Результат прогнозирования улучшился на 11% по сравнению с результатом на полном обучающем множестве. Корреляционный анализ показал:

- Большую взаимосвязь многих переменных между собой. Для каждого входного фактора существует по 2-3 фактора, коэффициент корреляции с которыми больше 0.5.
- Малую силу связи между влияющими факторами и прогнозируемыми величинами. Для 40% влияющих факторов коэффициент корреляции с прогнозируемыми величинами не превышал 0.05.
- Различную силу связи различных влияющих факторов с различными прогнозируемыми величинами. Таким образом, можно утверждать, что для трех прогнозируемых величин необходимы три различных набора влияющих факторов для получения оптимального прогноза.

Использование стандартного КГА с размером популяции $n=50$ для минимизации набора влияющих факторов уменьшило погрешность прогнозирования на 16% по сравнению с результатом на полном обучающем множестве. После применения модификации шага КГА время поиска решения уменьшилось на 51%. Погрешность прогнозирования по сравнению с результатами, показываемыми стандартным КГА значительно не изменилась. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследований

В сравнении с:	Полный набор факторов	КГА с $n=50$
Модификация		
Малая длина ряда	Уменьшение погрешности на 5%	
Корреляционный анализ	Уменьшение погрешности на 11%	
КГА с $n=50$	Уменьшение погрешности на 16%	
КГА с модифицированным шагом	Уменьшение погрешности на 16%	Уменьшение времени вычисления на 51%

Разделение задач классификации и прогнозирования	Уменьшение погрешности на 4%	
--	------------------------------	--

4.4. Разделение задач классификации и прогнозирования.

Первоначально рассматривались две задачи – задача классификации критических ситуаций и прогнозирования временных рядов. Поскольку было доказано, что существенными для этих задач являются различные наборы факторов, была произведена попытка разделить эти задачи, выполнив двухступенчатую обработку данных. При этом на первом этапе определяются и удаляются критические ситуации, во втором – производится прогнозирование временного ряда. В результате двухступенчатого прогнозирования погрешность прогнозирования уменьшилась на 4% по сравнению с первоначальной. Таким образом, показана необходимость раздельного решения задач классификации особых ситуаций и прогнозирования временных рядов с индивидуальным поиском оптимального набора влияющих факторов для каждой задачи.

5. Выводы.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Предварительный анализ и оценку влияния различных факторов удобно выполнять с использованием корреляционного анализа. Но при этом не учитывается нелинейность связей между различными входными факторами и прогнозируемой величиной.
- Для подбора оптимального набора влияющих факторов задач прогнозирования и классификации, которые будут выполняться с использованием нейронных сетей, необходимы процедуры, которые учитывают определенную случайность решения, найденного нейронной сетью, например, КГА. Данные решения требуют больших временных затрат, но превосходят решения, которые можно получить стандартными методами математической статистики.
- Время нахождения решения с использованием КГА, можно уменьшить путем оптимизации параметров самого алгоритма, таких как шаг изменения вероятностного вектора.
- При наличии нескольких задач для одного набора факторов целесообразно разделять эти задачи и выполнять поиск оптимального набора факторов и последующее решение для каждой из этих задач индивидуально.

РЕЗЮМЕ

Стаття присвячена проблемі попередньої обробки даних в задачах прогнозування часових рядів. Досліджені методи скорочення числа значущих факторів для задачі прогнозу. Описується використання компактних генетичних алгоритмів для відбору цих факторів. Використана модифікація шагу алгоритму для відбору факторів та подальшого нейромережевого прогнозування.

SUMMARY

The problem of preprocessing in time series forecasting is dedicate. The methods of the number significant factor reduction for the forecast problem is explore. Using compact genetic algorithm at selection these factor is described. The modification of the step for selection factor algorithm and further neural forecasting is applying.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмелевой С.В. Прогнозирование internet-трафика с использованием нейросетевого подхода // Наукові праці ДонНТУ серія: «інформатика, кібернетика і висчислювальна техніка» – Донецьк: изд-во ДонНТУ, 2005г., в печати.
2. Крислов В.А., Чумичкин К.В., Кондратюк А.В. Представление исходных данных в задачах нейросетевого прогнозирования. // В сб. трудов V Всероссийской научно – технической конференции «Нейроинформатика, 2003». Том 1. М: МИФИ. 2003. С. 184-191.
3. Д.-Э. Бэстенс, В.-М. Ван Ден Берг, Д. Вуд «Нейронные сети и финансовые рынки. Принятие решений в торговых операциях». – М.: Научное издательство ТВП, 1997. 235с.
4. Georges R. Harik, Fernando G. Lobo, David E. Goldberg. The compact Genetic Algorithm. // <http://w3.ualg.pt/~floblo/papers/html/cGA>
5. Чернова Н.И. Теория вероятностей. // http://text.marsu.ru/books_edu/11/lec.html

Надійшла до редакції 21.08.2005 р.

УДК 658.012.011.56

МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ АУДИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВНИИ АНАЛИЗА СПЕКТРА МОДУЛЯЦИИ СИГНАЛА*С.В. Билобров***Введение.**

В последнее время автоматизированные системы идентификации все шире используются для контроля за распространением и использованием аудио- и видеоматериалов 1. В частности, соблюдение авторских прав является обязательным для стран-членов ВТО и при трансляции материалов радио- и телестанции обязаны выплачивать оговоренные отчисления. В свою очередь, владельцы авторских прав и рекламные агентства вынуждены производить мониторинг для того, чтобы удостовериться, что передачи транслируются в соответствии с условиями заключенных договоров (количество, время выхода в эфир, продолжительность и качество звучания). Два различных метода могут быть использованы для идентификации аудиоматериалов – метод «водяных знаков» и метод «аудиоотпечатков» 2. В большинстве случаев метод аудиоотпечатков имеет определенные преимущества, в частности позволяет идентифицировать искаженные сигналы, и обладает более высокой селективностью и производительностью.

Одной из проблем при идентификации аудиоматериалов, передаваемых по радиоканалам, является существенные изменения сигнала (аналогово-цифровые, частотные, фазовые и динамические искажения, шум). Кроме того, известно, что радиостанции модифицируют транслируемые материалы как для того, чтобы улучшить качество их восприятия (динамическое сжатие музыкальных произведений с широким динамическим диапазоном), так и для того, чтобы вместить больше материалов в отведенное время (временное сжатие с сохранением тональности). Проблемой является и тот факт, что системы мониторинга не располагают информацией о программе передач, и вынуждены обрабатывать аудио не как отдельные программы, а как непрерывный поток, в котором музыкальные произведения и их произвольные фрагменты (музыкальные вставки) перемешаны с рекламой и новостями, что накладывает серьезные ограничения на производительность.

В данной работе представлен алгоритм, который может быть использован для идентификации акустических сигналов, подвергнутым различным искажениям и преобразованиям (изменения частоты выборки, фильтрация, цифровое и динамическое сжатие, изменение скорости проигрывания и др.). Предложенный алгоритм изначально разрабатывался для мониторинга радио- и телепередач, но так же может быть использован для контроля трафика файлообменных p2p сетей, оценки качества звучания, обнаружения несанкционированных изменений и аутентификации аудиоматериалов.

Обзор существующих методов.

Большинство существующих методов идентификации аудиосигналов основаны на извлечении характеристик в частотном домене. Вначале сигнал разбивается на небольшие перекрывающиеся фрагменты (фреймы). Перекрывание фрагментов необходимо для того, чтобы обеспечить устойчивость полученного отпечатка к сдвигу (задержке) сигнала. Наиболее широко распространенным преобразованием является быстрое преобразование Фурье (Fast Fourier Transform, FFT). В ряде работ также используются дискретное косинусное преобразование (Discrete Cosine Transform, DCT) и модулированное комплексное преобразование (Modulated Complex Lapped Transform, MCLT) 4. На следующем этапе из полученной спектрограммы (частотно-временного представления) извлекается вектор признаков, описывающий характерные акустические свойства сигнала. При этом основным требованием является уменьшение размерности и в то же время увеличение устойчивости вектора признаков к различным искажениям. Зачастую используются знания, полученные из психоакустики и отображающие систему восприятия человека, например мел-частотные кепстрем коэффициенты (Mel-Frequency Cepstrum Coefficients, MFCC) 3. В частности известен алгоритм на основе метода дискриминантного анализа искажений 5, в котором MCLT коэффициенты сжимаются с помощью метода главных компонент (principal component analysis, PCA). Алгоритм Gruhne основан на наборе психоакустических параметров, таких как относительная громкость в различных частотных диапазонах и неравномерность спектра 7. В ряде работ аудиофрагменты классифицируются в зависимости от типа сигнала как музыка, речь, тон или шум 8,9].

Большинство описанных выше параметров, являются абсолютными величинами. С целью лучшего описания временных характеристик сигнала используются первая (скорость изменения) 10 и вторая (ускорение) производные полученных параметров 11. Использование производных наряду с фильтрацией 12 и нормализацией 13 данных позволяет компенсировать искажения сигнала в канале передачи с медленно изменяющимися свойствами.

Перечисленные методы идентификации, основаны на вычислении вектора признаков в одном или

нескольких соседних фреймах (краткосрочный анализ). Более высокую устойчивость к искажениям и шуму в канале передачи обеспечивают методы, использующие долгосрочный анализ. Одна из реализаций долгосрочного анализа [14] представляет модификацию метода [10], в котором для формирования вектора признаков используется набор из различных Хаар фильтров, охватывающих множество спектральных фреймов сигнала общей продолжительностью 1 секунду. Обзор ряда других алгоритмов приведен в [15,16].

Постановка задачи. Спектр модуляции аудиосигнала.

Известно, что медленные изменения спектра аудиосигнала в диапазоне 1-20 Гц играют важную роль для качественного восприятия речи человеком [17]. Анализ спектра модуляции аудиосигнала широко используется в автоматизированных системах распознавания речи [18,19]. Основываясь на высокой устойчивости спектра модуляции к шуму и искажениям, аналогичный подход был использован для идентификации произвольных аудиофрагментов [20]. В основе метода лежит понятие спектрограммы амплитуды модуляции акустического сигнала, которая представляет частотное распределение амплитуды медленных изменений сигнала во времени.

Спектрограмма амплитуды модуляции вычисляется на основе обычной спектрограммы сигнала, которая показывает зависимость спектральной энергии от времени и частоты. Входящий сигнал разбивается на частотные диапазоны с помощью набора полосовых фильтров с минимальным частотным перекрытием [18,20]. После детектирования сигнал в каждом диапазоне фильтруется, нормализуется и спектр мощности модуляции вычисляется с помощью преобразования Фурье.

Известно, что, спектрограмма $S(t, \omega)$ акустического сигнала $x(t)$ может быть также получена с помощью локального преобразования Фурье (Short-Time Fourier Transform, STFT). Локальное преобразование Фурье разбивает сигнал на серию небольших перекрывающихся фрагментов, на каждый из которых накладывается оконная функция с последующим преобразованием в частотный домен:

$$S(t, \omega) = \frac{1}{2\pi} \left| \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) w(\tau - t) e^{-i\omega\tau} d\tau \right|^2 \quad (1)$$

где $w(t)$ является оконной функцией.

Так как, оконная функция $w(t)$ имеет ненулевые значения в довольно узком временном интервале, локальное преобразование Фурье отображает частотные свойства сигнала в заданный отрезок времени. Спектр модуляции $M(t, \omega, \nu)$ вычисляется с помощью второго преобразования Фурье для каждого частотного диапазона:

$$M(t, \omega, \nu) = \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} S(t, \omega) e^{-i\nu t} dt \quad (2)$$

В данном случае фактор r используется для нормализации значений в каждом диапазоне. Соответственно спектрограмма амплитуды модуляции вычисляется как

$$P(t, \omega, \nu) = |M(t, \omega, \nu)|^2 \quad (3)$$

Полученная спектрограмма устойчива к различным искажениям и даже после грубого квантования может быть использована для сравнения и идентификации различных типов аудиосигналов. Существуют различные модификации данного метода, направленные на повышение надежности распознавания и компенсации возможных искажений. В частности, в работе [21] вместо второго преобразования Фурье предложено использовать вейвлет преобразование, обеспечивающее лучшее разрешение на низких частотах. Их метод основан на оценке геометрического среднего спектрограммы модуляции аудиосигнала продолжительностью 12 секунды разбитого по перекрывающиеся фрагменты протяженностью 4 секунды во времени и 19 барков по частоте.

В отличие от существующих методов, основанных на анализе спектрограммы амплитуды модуляции (3), нами предложен метод, основанный на непосредственном сравнении коэффициентов спектра модуляции (2), которые наряду с амплитудой содержат также и фазу, что позволяет более точно учитывать временные характеристики модуляционного сигнала.

Реализация метода.

В предложенном методе спектрограмма исходного сигнала, полученная с помощью локального преобразования Фурье (1), разбивается на несколько частотных диапазонов с логарифмическим частотным распределением. Спектр модуляции, полученный с помощью второго преобразования Фурье (2), нормализуется и сжимается с использованием дифференциального кодирования с последующим векторным квантованием, что позволяет получить высокую степень сжатия и компенсирует искажения сигнала

в канале передачи. При поступлении очередного аудиофрагмента на вход анализатора, процесс вычисления повторяется в результате чего генерируется выходная последовательность отпечатков со скоростью 240 байт в секунду. Несмотря на относительную простоту реализации, предложенный алгоритм превосходит существующие методы по точности и полноте распознавания аудиосигналов, особенно при наличии искажений и шумов.

Для сравнения двух аудиофрагментов для соответствующей пары отпечатков вычисляется расстояние Хэмминга. Фрагменты совпадают, если коэффициент битовых отличий между соответствующими отпечатками находится ниже определенного порогового уровня. На рис.1 приведена зависимость коэффициента битовых отличий от относительного сдвига при сравнении отпечатков музыкального произведения в случае неискаженного сигнала (автокорреляция), в присутствии шума и при сжатии во времени (ускорение скорости проигрывания с сохранением тональности сигнала). Видно, что коэффициент битовых отличий (Bit Error Rate, BER) в случае некоррелированного сигнала примерно равен 0.5, в то время как при совпадении взаимного положения тестируемых последовательностей его величина меньше 0.4.



Рис 1. Зависимость коэффициента битовых отличий от сдвига при сравнении отпечатков с исходной последовательностью (автокорреляция) (A), с отпечатком, полученным в присутствии шума SNR=0db (B) и сжатом во времени на 15% (C)

Вероятность совпадения отпечатков в значительной мере зависит от выбора порогового значения коэффициента битовых отличий и длины сравниваемых последовательностей. Было установлено, что с высокой степенью вероятности для надежной идентификации необходимо, чтобы сравниваемые фрагменты имели продолжительность 5 секунд и более. Для оценки надежности алгоритма и определения оптимального порогового значения экспериментально были получены зависимости уровня правильных и ошибочных результатов идентификации от величины коэффициента битовых отличий для фрагментов различной продолжительности. Для этого была использована коллекция из 1000 музыкальных произведений различного жанра и 100 рекламных объявлений общей продолжительностью 67 часов, что обеспечило погрешность оценки 0.002%. Полученное значение порога BER=0.37 было использовано для идентификации аудиофрагментов, в частности рекламных объявлений транслируемых в эфир на AM и FM радио диапазонах. Результаты мониторинга 100 радиостанций подтвердили высокую реальную эффективность и точность алгоритма, составляющую по предварительным данным 99.9%. Следует отметить, что верификация результатов мониторинга может быть осуществлена только выборочно и точность анализа больших объемов данных ограничена неизбежными ошибками человека. Для более точной оценки точности, оптимизации параметров, а также определения граничных условий применения метода было использовано моделирование различных искажений сигнала с последующим сравнением полученных отпечатков.

Результаты и обсуждение

Производительность систем распознавания определяется их точностью и полнотой идентификации данных в присутствии шума и искажений [22]. Полученные данные свидетельствуют, что алгоритм в достаточной степени устойчив к нелинейным, цифро-аналоговым, частотным искажениям и цифровому сжатию (MPEG-2 layer 3, Windows Media, GSM, Speex). Зависимость коэффициента битовых искажений от уровня шума для радио канала и цифрового сжатия приведен на рис. 2.

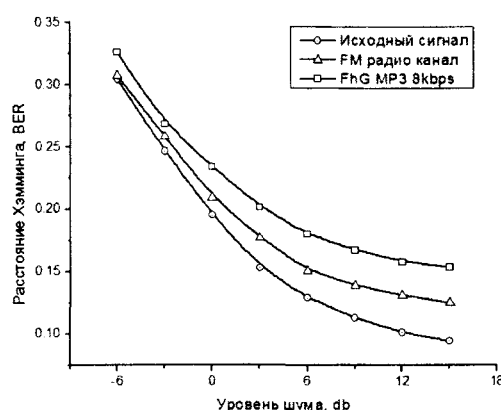


Рис.2. Зависимость коэффициента битовых отличий от уровня шума в канале передачи

Для оценки порога точности и надежности метода использовалась модель радиотелефонного канала передачи, вносящего максимально допустимые искажения, которые однозначно превышают значения, которые могут быть при реальной эксплуатации данной системы идентификации. Для моделирования максимально допустимого уровня деградации качества звука при передаче по радиотелефонному каналу исходные аудиоматериалы с частотой дискретизации 44.1 кГц пропускались через фильтр с частотой среза 2.5 кГц и сэмпировались с частотой 8 кГц, после чего к нему добавлялся белый шум, равный по мощности исходному сигналу. Уровень шума SNR=0 db соответствует условиям в которых индекс восприятия речи человеком равен 0.523. Выборочное прослушивание модифицированных материалов показало, что качество их звучания действительно близко порогу восприятия и зачастую речь и музыка различимы с трудом, особенно в случае фрагментов с высоким динамическим диапазоном. Для данной модели, которая может рассматриваться как аналог приема радиосигнала на максимальной дальности в присутствии существенных помех, были получены функциональные характеристики приемника (Receiver operating characteristic, ROC), представляющие зависимость уровня корректных определений сигнала от уровня ошибок при различных пороговых значениях коэффициента битовых искажений (рис.3).

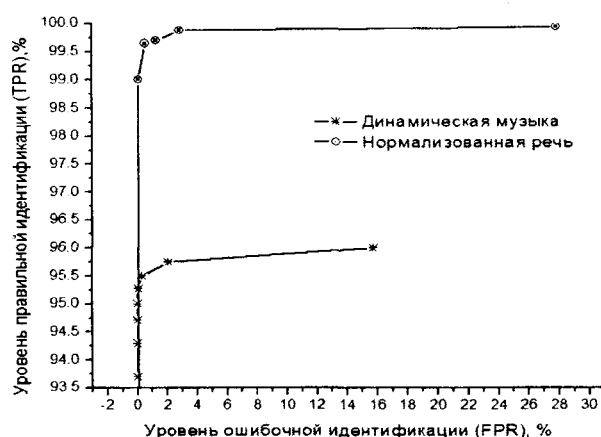


Рис.3. Функциональные характеристики приемника при моделировании радиотелефонного канала передачи аудио-сигнала (SNR=0db)

Моделирование показало, что предложенный алгоритм обеспечивает высокий уровень идентификации даже в случае сильно искаженных сигналов. При обработке сигнала с максимально допустимым уровнем шума, гарантированная точность идентификации музыкальных произведений с высоким динамическим диапазоном составляет 99.78% при полноте 95.52%, а для рекламных материалов в основном содержащих речь, точность составляет 99.99% при полноте 99.59%. В дальнейшем планируется изучить влияние аналоговых и импульсных искажений, а также реверберации и девиации скорости проигрывания и сравнить полученные экспериментальные данные с результатами моделирования.

Заключение

Предложен алгоритм идентификации аудиоматериалов на основании анализа спектра модуляции сигнала. Реализованный алгоритм обеспечивает высокую точность и полноту идентификации аудиосиг-

нала, передаваного по радіо- і телефонним каналам. Розроблена система була використана для моніторингу транслируемых радіо- і телепередач і показала високу ефективність. По результатам роботи була зроблена заявка на патент.

РЕЗЮМЕ

У роботі представлений ефективний метод ідентифікації аудіоматеріалів. Метод заснований на довготерміновому аналізі спектра модуляції аудіосигналу з наступним диференціальним кодуванням вектора ознак. Властивості розробленого методу минулого досліджені для ряду перекручувань, включаючи кодування з низьким бітрейтом, фільтрацію, шум і передачу по радіоканалі. Розроблена система може бути використана для моніторингу радіо - і телепередач і забезпечує високий рівень розпізнавання й точності.

SUMMARY

An efficient and robust method of identification of audio material is presented. The method is based on long term analysis of the audio signal modulation spectrum and differential coding of extracted feature vectors. The system's performance was estimated for a range of signal distortions, including low bitrate coding, filtering, noise and transmission over a radio channel and validated with experimental data. The developed system can be used for TV and radio broadcast monitoring and provides high recognition rate and accuracy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Cano, E. Gómez, E. Batlle, L. Gomes, M. Bonnet, «Audio Fingerprinting: Concepts and Applications», «*Proceedings of 2002 International Conference on Fuzzy Systems Knowledge Discovery*, Singapore.
2. Gomes, L. Cano, P. Gómez, E. Bonnet, M. Batlle, E. «Audio Watermarking and Fingerprinting: For Which Applications?», *Journal of New Music Research*; Vol.32 .1, 2003
3. Hamza Özer, Bulent Sankur, Nasir Memon, Emin Anarim, «Perceptual Audio Hashing Functions», *EURASIP Journal on Applied Signal Processing* 2005:12, 1780–1793
4. M. Mihak and R. Venkatesan, «A perceptual audio hashing algorithm: a tool for robust audio identification and information hiding», in *4th Workshop on Information Hiding*, 2001.
5. E. Batlle, J. Masip, E. Gaus, E. «Amadeus: A Scalable HMM-based Audio Information Retrieval System», *Proceedings of First International Symposium on Control, Communications and Signal Processing*; Hammamet, Tunisia, 2004.
6. C.J. Burges, J.C. Patt, and S. Jana, «Distortion discriminant analysis for audio fingerprinting», *IEEE Trans. Speech Audio Processing*, vol. 11, no. 3, pp. 165–174, 2003.
7. M. Gruhne, «Robust audio identification for commercial applications», *Fraunhofer IIS, AEMT*, 2003.
8. L. Lu, H. Jiang, and H. J. Zhang, «A robust audio classification and segmentation method», in *Proc. ACM Multimedia (MM'01)*, pp. 203–211, Ottawa, Canada, September–October 2001.
9. T. Zhang and C. C. J. Kuo, «Hierarchical classification of audio data for archiving and retrieving», in *Proc. IEEE Int. Conf. Acoustics, Speech, Signal Processing (ICASSP '99)*, vol. 6, pp. 3001–3004, Phoenix, Ariz, USA, March 1999.
10. J. Haitsma, and T. Kalker, «A Highly Robust Audio Fingerprinting System», *Proc. of the 3rd Int. Symposium on Music Information Retrieval*, pp. 144–148, Oct. 2002.
11. P. Cano, E. Batlle, H. Mayer, and H. Neuschmied, «Robust sound modeling for song detection in broadcast audio», in *Proc. AES 112th Int. Conv.*, Munich, Germany, May 2002
12. E. Batlle, J. Masip, and E. Gaus, «Automatic song identification in noisy broadcast audio», in *Proc. of the SIP*, Aug. 2002.
13. S. Sukittanon and L. Atlas, «Channel Compensation of Modulation Spectral Features», *Proceedings of ISCAS*, 540–543, 2003.
14. Y. Ke, D. Hoiem, R. Sukthankar, «Computer Vision for Music Identification», *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, June, 2005.
15. Билобров С.В., Карпін А.А., «Обзор методов идентификации аудиоматериалов с использованием аудиопечатков», *Вісник Донецького університету, Сер.А: Природничі науки.*-2005.-Вип.1.- С.450–454.
16. P. Cano, E. Batlle, T. Kalker, and J. Haitsma, «A review of algorithms for audio fingerprinting», in *International Workshop on Multimedia Signal Processing*, December 2002.
17. G. Langner, «Periodicity coding in the auditory system», *Hearing Research*, vol. 60, no. 2, pp. 115–142, 1992.
18. Steven Greenberg, and Brian E.D. Kingsbury, «The Modulation Spectrogram: in Pursuit of an Invariant Representation of Speech», *ICASSP 1997*, pp. 1647–50.
19. V. Tyagi, I. McCowan, H. Misra, and H. Bourlard, «Mel-cepstrum modulation spectrum (MCMS) features for robust ASR», in *IEEE Workshop on Automatic Speech Recognition and Understanding*, 2003, pp. 399–404.
20. S. Sukittanon and L. Atlas, «Modulation Frequency Features for Audio Fingerprinting», *Proceedings of ICASSP*, 1173–1176, 2002.
21. S. Sukittanon, L. Atlas, and J. Pitton, «Modulation Scale Analysis for Content Identification», *IEEE Transactions on Signal Processing*, Vol 52, Issue 10, 3023–3035, 2004.
22. Van Rijsbergen, C. J., «Information Retrieval», Butterworths, London, 1979.
23. Rhebergen, K. S., and Versfeld, N. J. (2005). «A Speech Intelligibility Index-based approach to predict the speech reception threshold for sentences in fluctuating noise for normal-hearing listeners», *J. Acoust. Soc. Am.* 117, 2181–2192.

Надійшла до редакції 28.07.2005 р.

УДК 661.727.1:004.415

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

А.И. Рязанцев, И.С. Скарга-Бандурова

Северодонецкий технологический институт

Современные тенденции развития народного хозяйства Украины характеризуются широким использованием потенциально опасных технологий и производств и, как следствие, существенным ухудшением экологических характеристик отдельных регионов. Рост катастроф техногенного характера во многом определяется экономическими проблемами, связанными с низким уровнем обновления основных фондов предприятий, использованием устаревших технологий и значительной скоростью изнашивания оборудования [1]. Тем не менее, даже в экономически стабильных условиях функционирования предприятий, полностью исключить аварии и уменьшить опасность, представляемую производственными объектами не представляется возможным. В связи с этим все большую актуальность приобретают вопросы повышения безопасности функционирования таких производств, которым уделяется большое внимание, как в нашей стране, так и за рубежом [2-4].

Выход химико-технологической системы из строя представляет собой процесс стохастический, и является определяющим для предприятий с непрерывным характером производства. Для большинства крупных химических предприятий характерна высокая стоимость отказов оборудования. Стоимость одного отказа измеряется десятками, а иногда и сотнями тысяч гривен. Присутствие в контуре управления человека ставит проблему рационального выбора решения в условиях риска. Поэтому задачи оперативной диагностики и своевременной коррекции управляющих действий являются актуальными на протяжении всего периода функционирования химического производства. Исследование существующих методов диагностики выявило проблемы разработки подобных систем, вызванные с одной стороны сложностью и слабой структурированностью самой проблемной области и трудностями формализации опыта специалиста, а с другой – с отсутствием развитой теоретической базы концептуального моделирования гетерогенных систем. Специфика класса предметных областей, характеризующихся большими объемами информации, зачастую неполной, либо частично недостоверной, непредсказуемостью состояния системы и ограниченным периодом времени для выработки решений, диктует необходимость обращения к интеллектуальным технологиям. В этом аспекте одним из возможных путей решения проблемы безопасности функционирования является разработка и использование средств автоматизации и систем поддержки принятия решений. Главной целью создания подобных систем является минимизация вероятности возникновения аварийных ситуаций и информационно-аналитическая поддержка персонала.

На рис.1 представлена модель процесса управления безопасностью химико-технологической системы (ХТС).



Рис.1. Схема обеспечения безопасности функционирования ХТС

Функциональным базисом обеспечения безопасности является раннее распознавание аварийных и предаварийных состояний и установление причин неполадок.

Для компенсации возмущающих воздействий и достижения целей функционирования системы безопасности в химическом производстве необходимо обеспечить принятие решений по изменению управляющих воздействий. Управляющие воздействия на рис.1 подразделены на две группы: технологические и структурные. Под технологическими понимаются управляющие воздействия, направленные на изменение режимных переменных объектов управления в соответствии с требованиями безопасного ведения технологических процессов, а так же обеспечивающие сложные процессы взаимодействия аппаратов. Под структурными подразумеваются организационно-технические мероприятия, связанные с различного рода структурными преобразованиями – модернизация оборудования, систем управления, перераспределение функций между структурными подразделениями и т.п. Достижение поставленных целей обеспечения стабильности и безопасности технологических режимов предполагают реализацию трех основных функций: контроля, анализа и управления.

Принцип функционирования системы основан на фиксации изменений на выходе каждой технологической связи, определяемых составом контролируемых параметров производства. Для каждой технологической переменной задан диапазон нормальной работоспособности в виде интервала $S_i=[s_-;s^+]$ исходя из диапазона существования исправного режима работы.

На основании непосредственных измерений и дополнительных расчетов с помощью математических моделей отдельных аппаратов и процессов рассчитываются специальные индикаторные функции $iF(P)$, характеризующие вероятность нарушения контролируемой переменной и тем самым, вероятность появления неисправного состояния. Значение индикаторной функции $iF(P)=0$ если значение диагностической переменной находится в диапазоне нормальной работоспособности. Введя переменную D_i , характеризующую направление развития отказа i -й переменной («+» характеризует тенденцию к росту, «-» – к убыванию диагностической переменной), функцию $iF(P)$, можно представить в виде непрерывной функции, определенной на интервале $[0,1]$, характеризующей степень нарушения переменной:

$$D_i = "+": \delta^+ \leq s^+ \rightarrow iF_i = 0, \\ \delta_- \geq s^+ \rightarrow iF_i = 1, \quad \delta_- < s^+ < \delta^+ \rightarrow iF_i = \frac{(s^+ - \delta_-)}{\delta^+ - \delta_-}, \quad (1)$$

$$D_i = "-": \delta_- \leq s_- \rightarrow iF_i = 0, \\ \delta^+ \leq s^+ \rightarrow iF_i = 1, \quad \delta_- < s_- < \delta^+ \rightarrow iF_i = \frac{(s_- - \delta_-)}{\delta^+ - \delta_-}, \quad (2)$$

$$D_i = "+ -": (s_- \leq \delta_-) \wedge (\delta^+ \leq s^+) \rightarrow iF_i = 0, \quad (\delta_- \geq s^+) \vee (\delta^+ \leq s_-) \rightarrow iF_i = 1, \\ \delta_- < s^+ < \delta^+ \rightarrow iF_i = \frac{(\delta^+ - s^+)}{\delta^+ - \delta_-}, \quad \delta_- < s_- < \delta^+ \rightarrow iF_i = \frac{(s_- - \delta_-)}{\delta^+ - \delta_-} \quad (3)$$

Дальнейшая обработка этих данных по своей эффективности определяется составом ПО, куда включены разработанные алгоритмы диагностирования и согласования решений. Общая схема процесса поиска неисправностей состоит из следующих этапов:

1. Определение начального множества факторов, соответствующее текущему состоянию.
2. Регистрация нарушения диагностической переменной (непосредственное измерение, нарушение выходных характеристик математических моделей, нарушение балансовых соотношений).
3. Процедура поиска первичной неисправности:
 - определение начального множества фактов неисправностей и вероятности наличия источника по каждой технологической связи;
 - определение неисправной технологической подсистемы (связи) для которой наиболее вероятно наличие в ее составе отказавшего элемента;
 - Сужение области поиска, определение неисправного узла (нескольких узлов) с указанием распределения степеней уверенности в наличии дефекта по множеству неисправных связей.
4. Процедура принятия решения о наличии неисправной связи.
5. Выдача результатов диагноза и рекомендаций по локализации нарушения.

В соответствии с выбранной моделью базы знаний подсистемы технической диагностики качественный анализ технологических связей с целью поиска причины неисправности осуществляется на основе топологических причинно-следственных моделей и представляет собой задачу обратного моделирования. Принятие решения о наличии неисправности выполняется в соответствии с процедурой преобразования логических рассуждений в формат правил, рассмотренной в [5].

Описанные в [5-7] подходы и алгоритмы вошли в состав программно-технического комплекса системы анализа альдегидных производств и были апробированы в процессе опытной эксплуатации и последующего внедрения на химическом предприятии. Функциональная структура разработанной автоматизированной системы обеспечения безопасности производства представлена на рис. 2.

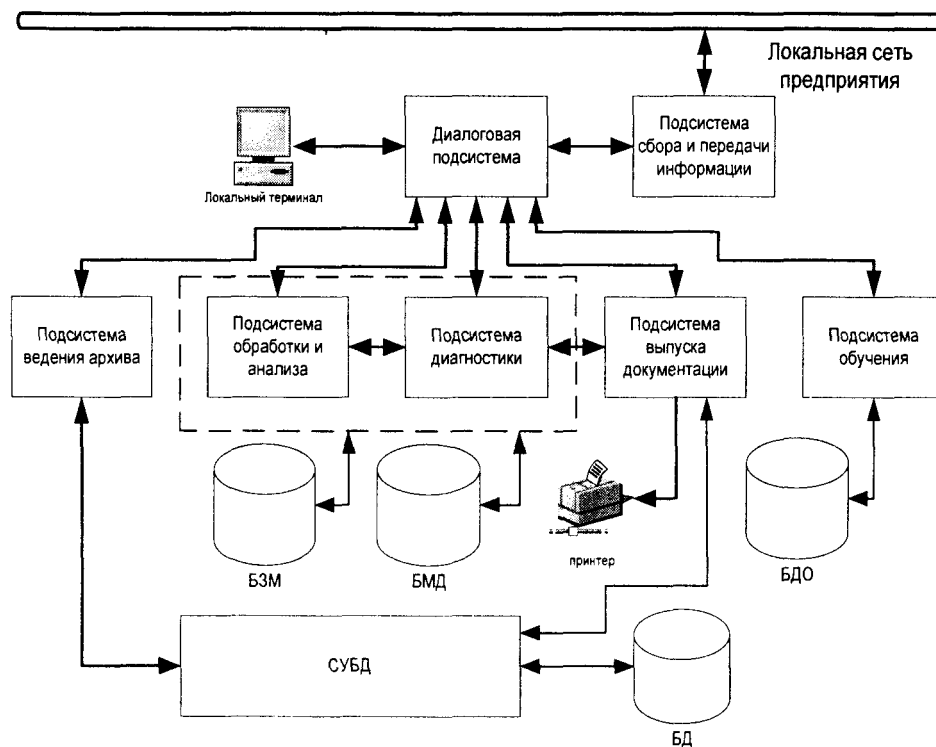


Рис.2. Функциональная структура автоматизированной системы обеспечения безопасности производства

При разработке системы использован объектно-ориентированный подход, использующий многомерную структуру инструментальной среды. Разработанная система включает в себя банк данных, библиотеки моделей, сервисные программы вывода цифровой и графической информации, а так же средства диалога, обеспечивающие гибкость работы пользователей в режиме обучения и позволяющие совершенствовать существующее математическое описание процессов на основе вновь поступаемых данных. Программно-аппаратная платформа представлена совокупностью системных программных и аппаратных средств, обеспечивающих эффективную реализацию, использование и развитие инструментальной среды поддержки исполняемых процедур. Все файлы, входящие в состав комплекса, можно сгруппировать по функциональному признаку:

- модули общесистемного назначения;
- модули системы диагностики;
- исполняемые модули;
- вспомогательные модули;
- таблицы БД;
- внешние программы.

База методов диагностики (БМД) включает класс аналитических моделей в виде дифференциальных уравнений, методов обнаружения и диагностики неполадок с помощью оценок переменных состояния и параметров модели, интервальных уравнений, класс топологических моделей в виде деревьев отказов, деревьев событий, а так же модели использующие методы экспертных оценок и нечеткой логики. Компоненты системы представляют спецификацию утилит в виде разработанных методик и процедур. Сценарий проведения диагностики в соответствии с определением ISO 9000:2000 представляет сеть взаимосвязанных процессов, реализуемых утилитами.

В системе реализованы следующие основные функции:

- Формирование функционально полной, гибкой информационной системы, осуществляющей:
 - 1) накопление, мониторинг, документирование и хранение сведений о состоянии технологического процесса;
 - 2) текущий анализ производства;
 - 3) наглядность представлений результатов (мнемосхемы, графики, диаграммы);
 - 4) формирование аналитических отчетов, сравнительных характеристик, регистрация отказов, неисправностей и действий по их устранению;
 - 5) автоматическую подготовку и экспорт данных для расчетов в приложениях, осуществляющих корректировку коэффициентов, необходимых для функции регулирования шкал и технологических границ параметров;
 - 6) отображение рабочей линии вывода и работы агрегата в различных режимах функционирования;
 - 7) ведение контроля области взрывоопасных концентраций, в т.ч. отслеживание верхней границы взрывоопасных концентраций и отображение рабочей линии на графике;
 - 8) ведение и анализ протоколов аварийных ситуаций.
- Распределение функций управления, контроля, диагностики и отображения информации.
- Возможности скоростного сетевого обмена информацией с информационными системами верхнего уровня.

Система действует с учетом технических и правовых ограничений, может работать в нескольких режимах:

- информационно-справочный режим;
- режим сортировки и группировки;
- аналитический режим (выдача аналитических сведений и документов);
- расчетный режим (выполняются расчеты по заранее формализованным моделям и зависимостям);
- советующий режим (выдается несколько решений на основе формализованных методов);
- обучающий режим (включает в себя тестирующий блок, содержащий 80 вариантов аварийных ситуаций, возможные причины возникновения и способы их устранения);
- оптимизационный режим.

Текущий анализ производства проводится в подсистеме обработки данных по следующим основным параметрам:

- 1) выявление нарушений технологических переменных и балансовых соотношений;
- 2) отображение в таблицах (другим цветом) отклонений основных технологических параметров;
- 3) построение текущих графиков и диаграмм состояния;
- 4) всплывающие пересчетные таблицы параметров;
- 5) контроль превышения верхней границы взрывоопасных концентраций.

Внедрение автоматизированной системы существенно повысило удобство и скорость анализа производства. По результатам внедрения разработанного программно-технического комплекса сделаны следующие выводы:

1. Разработанная система является средством автоматизации ХТС и предназначена для оперативной помощи обслуживающему персоналу при распознавании предаварийных состояний производства, принятии решений по поиску и устранению неполадок и выводу процесса в состояние нормальной работоспособности.

2. Разработанные алгоритмы классификации состояний, позволяют эффективно дискретизировать технологические режимы непрерывных химико-технологических объектов в условиях неполной информации о текущих значениях параметров и причинах неполадок в ХТС.

3. Методы и подходы к созданию системы поддержки принятия решений, использующие привлечение знаний экспертов позволяют максимально приблизить систему к требованиям управления сразу на первых этапах разработки и в значительной степени повышают скорость разработки, большей частью при выборе методов распознавания и диагностирования состояния процесса.

4. Функциональная организация системы позволяет адаптировать ее для широкого круга предприятий химической промышленности. Созданный рабочий вариант является базой для дальнейшего развития и создания промышленной системы обеспечения безопасности.

5. С целью дальнейшего совершенствования разработанное алгоритмическое и программное обеспечение диагностики состояний и принятия решений следует дополнить подсистемой прогнозирования и оценки уровня безопасности управляющих воздействий.

6. Для создания и активного внедрения промышленных систем и унификации разработанной технологии видится целесообразным создание комплексного методического обеспечения средств репликации и внедрения методов автоматизированной обработки технологических данных.

РЕЗЮМЕ

Актуальність завдань забезпечення безпеки функціонування хіміко-технологічних систем визначає необхідність використання інформаційних технологій. У статті розглядається один з можливих підходів до побудови автоматизованих систем забезпечення безпечного функціонування об'єктів. Розглядаються основні принципи роботи автоматизованої системи, запропоновано функціональну структуру системи, визначені основні елементи, функції та режими. Проведено аналіз розробленнях системи та зроблені висновки. За результатами безпосереднього впровадження запропоновано доповнити систему підсистемою прогнозування та оцінки рівня безпеки керуючих дій. Вказано на необхідність створення комплексного методичного забезпечення засобів реплікації та впровадження методів автоматизованої обробки технологічних даних.

SUMMARY

Urgency of the problems of the provision to safety defines need of the use modern information technology. In article one of the possible approaches to making the automatic systems of the safe operation technological object is considered. Cardinal principles of the functioning the automatic system are covered. It is offered functional structured scheme of the automatic system of the provision to safety, are determined main elements, functions and modes. Findings are made on result of the introduction. As prospects are offered add in designed system subsystem of the forecasting and estimations level to safety. It is specified on need of the making the complex methodical ensuring the facilities replication and introducing methods of the automatic processing technological data.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Декларирование безопасности промышленной деятельности: методы и практические рекомендации / Под общей редакцией Р.У. Маганова. – М.: Нефтяная компания «ЛУКОЙЛ», 1999. – 139 с.
2. Обеспечение и методы оптимизации надежности химических и нефтеперерабатывающих производств / В.В.Кафаров, В.П.Мешалкин, Г.Грун, В.Нойманн. – М.: Химия, 1987. – 272 с.
3. Шалаев В.К. Научно-методические основы нормативного регулирования промышленной безопасности (На примере химически опасных производственных объектов): Дис. докт. техн. наук : 05.26.03. – М., 2004. – 314 с.
4. Хенли Э.Дж., Кумамото Х. Надежность технических систем и оценка риска: Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1984. – 528 с.
5. Рязанцев А.И., Скарга-Бандурова И.С. Принятие решений в системе управления безопасностью функционирования химико-технологической системы // Вісник Східноукраїнського національного університету №9 (91). – 2005. – С. 112-117.
6. Рязанцев А.И., Скарга-Бандурова И.С. Обеспечение безопасности функционирования химико-технологической системы в условиях априорной нечеткости // Материалы VII научно-практической конференции «Информационные технологии в образовании и управлении». Вестник ХГТУ №1(21) 2005г. – С. 68-72.
7. Рязанцев А.И., Скарга-Бандурова И.С. Интегрированный программно-технический комплекс химических производств в системе управления предприятием // Вестник ХГТУ № 1 (19), 2004г. – С.256-259.

Надійшла до редакції 10.08.2005 р.

УДК 681.32

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА
ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ТЕСТОВ ДЛЯ ЦИФРОВЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТНЫХ СХЕМ***Д.Е. Иванов, Ю.А. Скобцов, П.А. Чебанов***Институт прикладной математики и механики НАНУ, г. Донецк***Луганский национальный педагогический университет***1. Введение.**

Генетические алгоритмы (ГА) предложены Холландом в [1] и хорошо зарекомендовали себя при решении задач численной и комбинаторной оптимизации. Генетические алгоритмы используют случайный направленный поиск для построения (суб)оптимального решения данной проблемы. При этом направленный случайный поиск моделирует процесс естественной эволюции. Классический генетический алгоритм [1,2] использует для представления потенциального решения двоичные строки – строки из двоичных элементов $\{0,1\}$, что делает его привлекательным для решения задач генерации проверяющих тестов логических схем, где решение задачи представляется в виде двоичных наборов или их последовательностей. На множестве решений определяется целевая (fitness) функция (ЦФ), которая позволяет оценить близость каждой особи к оптимальному решению. Множество особей (решений) образует популяцию, которая развивается (эволюционирует) от одного поколения к другому.

Задача генерации тестов для логических схем является одной из самых сложных и трудоемких в автоматизации проектирования цифровых систем. Ее можно сформулировать следующим образом. Для данной логической схемы, представленной в виде соединений логических вентилей и триггеров (или описанной на специализированном языке типа VHDL) необходимо построить входную двоичную последовательность, проверяющую достаточно высокий процент неисправностей. При этом в качестве модельных обычно рассматриваются одиночные константные неисправности. Использование ГА при решении этой задачи является естественным развитием псевдослучайных методов генерации тестов [3]. При применении ГА для решения этой задачи в простейшем случае в качестве особей рассматриваются отдельные тестовые двоичные наборы: генами являются значения сигналов на входах схемы [4]. Популяцией является тестовая последовательность. В этом случае используются стандартные операторы скрещивания (ОК) и мутации (ОМ) на заданных двоичных строках.

Такой подход, как правило, эффективен только на начальном этапе генерации тестов. Поэтому для последовательностных схем целесообразнее в качестве особи брать всю тестовую последовательность. При этом fitness-функция определяется как мера отличия значений сигналов в исправной и неисправной схемах. Такой подход применяется, в частности, в работах [3-5]. Эффективность работы генетического алгоритма при этом сильно зависит его параметров: вероятностей кроссинговера, мутации, схемы порождения новой популяции и т.д. Задача точного подбора значений этих параметров в настоящее время является открытой. Далее мы рассмотрим новую модификацию ГА генерации проверяющих тестов, которая продолжает работы авторов в этом направлении [4] и ставит целью исследовать зависимость эффективности работы генетического алгоритма от его параметров.

Статья имеет следующую структуру. Во втором разделе кратко описывается генетический подход к проблеме генерации тестовых наборов. В третьем разделе приводится модифицированный алгоритм генерации тестовых последовательностей, описание проведенных машинных экспериментов и их результаты. В четвертом разделе делаются выводы и указываются направления возможных дальнейших исследований.

2. Генетический алгоритм генерации тестов.

Суть ГА применительно к проблеме генерации тестов заключается в следующем. В качестве модели принимаются синхронные последовательностные схемы. В начальный момент времени (обычно случайным образом) генерируется ряд входных тестовых последовательностей - популяция. Каждая последовательность называется особью и является потенциальным решением данной проблемы. Далее на основании некоторых критериев получают оценку каждой особи (тестовой последовательности), характеризующую её способность к решению этой проблемы. Из текущего поколения особей путем применения генетических операторов генерируется следующее поколение с целью либо найти решение, либо улучшить оценку каждой особи, как это показано на рис.1.

Новое поколение порождается следующим образом. Из популяции выбираются две особи с лучшими значениями оценочной функции. Их копии сразу помещаются в новую популяцию. После этого данные особи скрещиваются с вероятностью P_c в одной или нескольких точках путем применения опе-

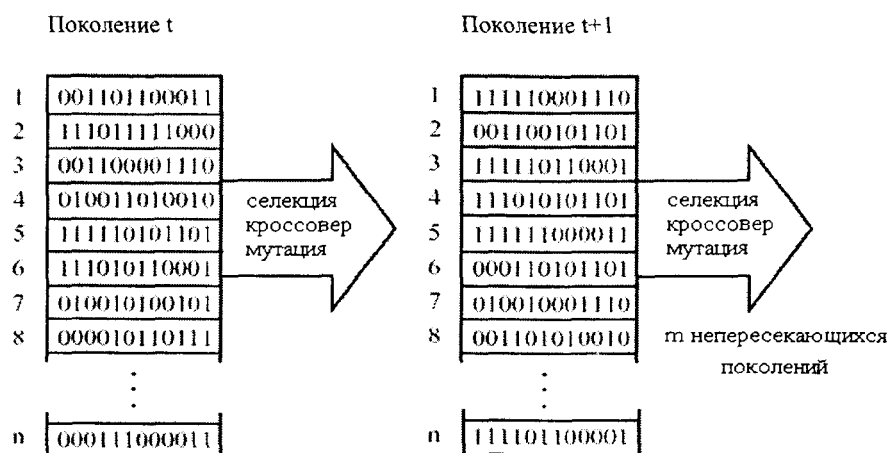


Рис.1. Развитие популяции по поколениям

оператора кроссинговера. Цель данной операции – получение особей в популяции, обладающих новыми свойствами. Далее с малой вероятностью P_m в двух новых особях происходит мутация битов, и они помещаются в новую популяцию. Так происходит до тех пор, пока в новой популяции не наберётся необходимое число особей. Порождение новых популяций прекращается, когда найдено удовлетворительное решение, либо произведено вычисление заранее заданного числа поколений. Таким образом, чтобы задать генетический алгоритм, необходимо определить понятия особи, популяции, оценочную функцию, операции скрещивания и мутации. Очевидно также, что эффективность генетического алгоритма зависит от целого ряда параметров: размера популяции, метода выбора особей из предыдущей популяции, используемых операторов скрещивания и мутации, вероятности их применения, а также вида оценочной функции.

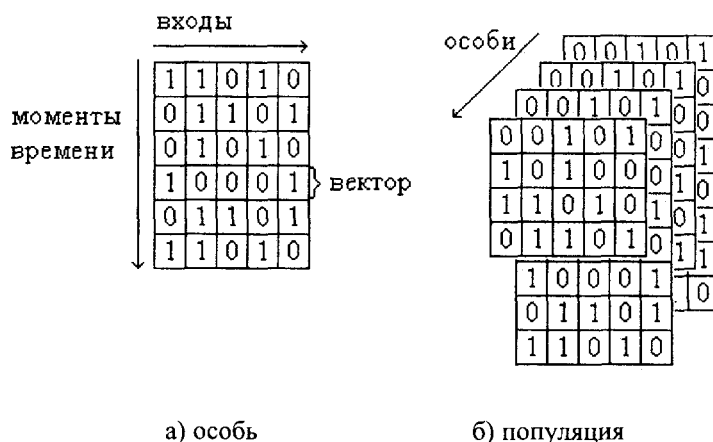


Рис. 2. Кодирование особей и популяций в ГА

При генерации тестов последовательных схем с помощью ГА в качестве особи рассматриваем тестовую последовательность (рис. 2.а) [2,3]. Популяция состоит из фиксированного числа тестовых последовательностей, возможно, различной длины (рис. 2.б).

Операция скрещивания реализуется в виде двух независимых операций (рис. 3а-б): вертикального и горизонтального скрещивания, выбор в процессе работы между которыми происходит с вероятностью $P_{скр1}$ и $P_{скр2} = 1 - P_{скр1}$. Все «пустоты», возникающие в популяции после применения данных операций, которые образуются из-за различной длины участвующих особей, заполняются случайным образом. Также следует отметить, что при такой реализации длина особей-потомков в случае применения первого оператора скрещивания равна максимальной из длин особей, участвующих в операции, а при использовании второго – длины особей могут, как уменьшаться, так и увеличиваться.

Операция мутации реализуется как выбор одной из возможных операций:

- удаление одного входного вектора из случайно выбранной позиции;
- добавление одного входного вектора в случайную позицию;

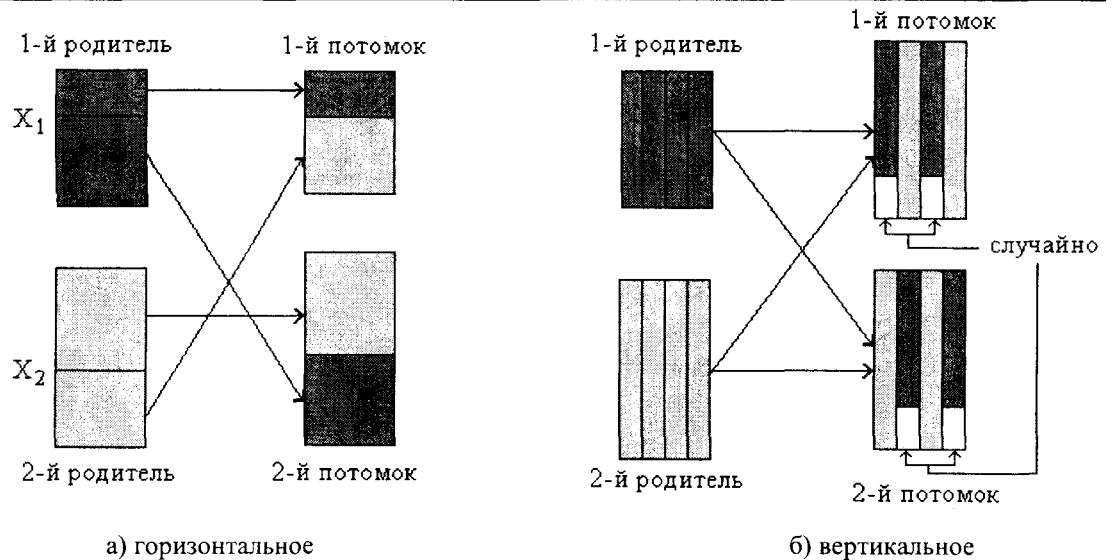


Рис. 2. Операции скрещивания ГА генерации тестов

в) случайная замена битов в тестовой последовательности.

Выбор между тремя операторами мутации также производится случайно с вероятностями $P_{мут1}$, $P_{мут2}$ и $P_{мут3}$, которые связаны соотношением $P_{мут1} + P_{мут2} + P_{мут3} = P_{мут}$.

Оценочную функцию для текущего отдельного входного набора используем такого же типа, как описано в предыдущей работе [4]:

$$h(v, f) = f_1(v, f) + c_1 * f_2(v, f), \quad (1)$$

где v – входной набор (вектор), f – оцениваемая неисправность, f_1 и f_2 – функции, которые показывают активность неисправности внутри схемы и на внешних псевдо-выходах соответственно (если неисправность активна на внешних выходах схемы то она по определению является проверяемой).

На основе оценок отдельных векторов оценивается вся входная последовательность.

$$H(s, f) = \sum_{i=1}^{i=\text{длина}} LH^i * h(v_i, f), \quad (2)$$

где LH – некоторая константа, позволяющая из двух последовательностей с построенными таким образом оценками выбрать ту, у которой длина меньше. Следовательно, чтобы определить фитнес-функцию некоторой особи-последовательности s для неисправности f необходимо произвести моделирование работы двух схем: исправной схемы на входной последовательности s и неисправной схемы на той же последовательности в присутствии f .

В качестве вспомогательной используется программа моделирования с неисправностями, которая реализует алгоритм «параллельного моделирования по тестовым наборам» и написана специально для работы с генетическим алгоритмом. При этом во всех битах машинного слова моделируется одна и та же неисправность (в алгоритме – целевая неисправность), но на каждый разряд подаётся своя тестовая последовательность-особь. Таким образом, реализуется параллельное моделирование по особям популяции. При этом после моделирования очередного тестового вектора происходит вычисление его оценочной функции. После моделирования всех тестовых последовательностей вычисляется оценочная функция всей последовательности. Вычисление оценочных функций особей является самым трудоёмким этапом в алгоритме. Поэтому применение данного подхода существенно повышает скорость вычисления оценочных функций особей в популяции и скорость работы алгоритма в целом.

3. Исследование влияния параметров генетического алгоритма на полноту теста.

В данной разделе представлен модифицированный ГА построения тестов и исследуется зависимость полноты генерируемого теста от значений параметров генетических операторов (вероятности мутации и кроссинговера), что позволяет повысить эффективность генерации проверяющих тестов.

3.1. Базовый генетический алгоритм генерации тестовых последовательностей.

При проведении машинных экспериментов в качестве базового использовался алгоритм, псевдокод которого приведён на рис.4.

В данный алгоритм по сравнению с алгоритмом, опубликованном в [4], было внесено несколько изменений. Во первых, изменен прирост длины тестовой последовательности при завершении очередной

```

Генетический_алгоритм_генерации_тестов(схема,  $P_{скр}$ ,  $P_{мут}$ )
{
    Инициализация_схемы();
    длина=10;
    для( i=0 ; i<10 ; i++ )
    {
        последовательность=генерация_случайной_последовательности(длина);
        если( последовательность активизирует новую неисправность )
        {
            построение_начальной_популяции(последовательность)
            для( j=0 ; j<Число_Поклоений ; j++ )
            {
                для( k=0 ; k<Число_Новых_Особей ; k++ )
                {
                    родители=выбор_двух_особей();
                    потомок=операция_скрещивания_с_вероятностью_ $P_{скр}$ (родители);

                    мутация_с_вероятностью_ $P_{мут}$ (потомок);
                    добавить_потомка_в_новую_популяцию();
                }
                вычисление_оценочных_функций();
                если( построена тестовая последовательность )
                {
                    записать_последовательность_в_тест();
                    завершить_цикл_по_i;
                }
            } // конец цикла по поколениям
        } // конец цикла если активизирована неисправность
        если( построена тестовая последовательность )
            длина=длина+2
        иначе
            длина=длина*1.5;
    } // конец цикла по итерациям
} // конец алгоритма

```

Рис. 4. Псевдокод алгоритма генерации тестов

итерации генетического алгоритма. В базовом алгоритме длина последовательности на шаге К увеличилась на 50%, а в модифицированном – на 2 единицы длины (т.е. на два такта модельного времени). Модифицированы программы построения начальной популяции и вычисления оценочных функций, построения активизирующей последовательности. Это позволило значительно уменьшить длину результирующего теста и, следовательно, уменьшить затраты времени на моделирование при вычислении оценочных функций. Собственно генетический алгоритм построения тестовой последовательности на листинге расположен в цикле по переменной i , и предложенное изменение его не затрагивает.

3.2. Параметры экспериментов.

Для машинных экспериментов использовались схемы из международного каталога ISCAS-89 [6], на которых по международным стандартам апробируются новые методы генерации тестов и моделирования. Величина вероятности мутации принимала следующие значения: 0.5, 0.3, 0.1, 0.05, 0.01, 0.001, а величина вероятности кроссинговера – 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5. Алгоритм генерации запускался последовательно по 10 раз для каждого изменения значения исследуемого параметра, при этом остальные параметры ГА не изменялись. Не исследуемые параметры принимали такие значения: число особей в популяции 16, максимальное число поколений в генетическом алгоритме 50, начальная длина последовательности 10. При изменении вероятности кроссинговера вероятность мутации была принята равной 0,1, а при изменении вероятности мутации вероятность кроссинговера была принята равной 0,9.

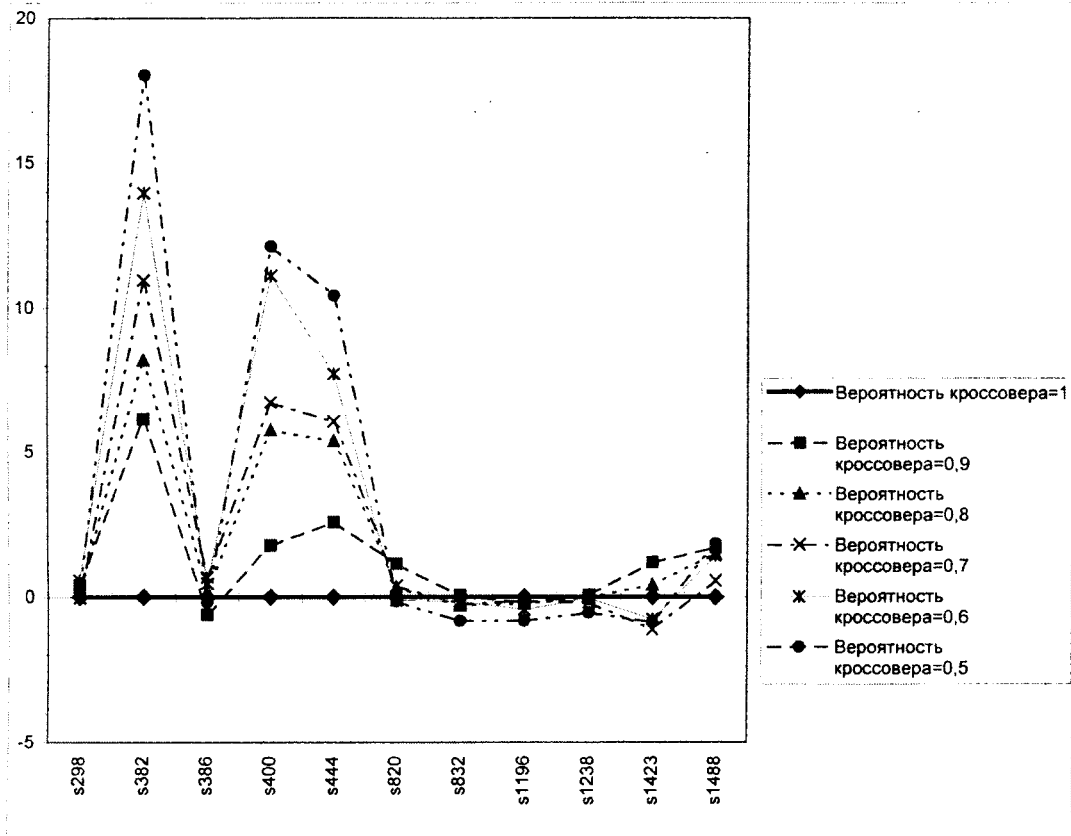
В качестве инструментальной ЭВМ использовался IBM PC совместимый компьютер с процессором AMD Athlon 2000+ и оперативной памятью 224 Мбайта. В общем можно отметить, что программа показывает достаточно высокие результаты по обоим ключевым параметрам.

3.3. Полученные результаты

На диаграмме 1 показан прирост (в процентах) полноты теста при изменении вероятности кроссинговера по сравнению с принятой в [4] величиной вероятности кроссинговера 1.

Как можно видеть, для схем с малым (до 500) числом элементов, лучшие результаты дает вероятность кроссинговера 0,5, а с увеличением числа элементов оптимальной является вероятность 0,9.

Диаграмма 1. Зависимость полноты теста от величины вероятности оператора кроссовера



На диаграмме 2 показан прирост (в процентах) полноты теста при изменении вероятности мутации по сравнению с принятой в [4] величиной вероятности мутации 0,5.

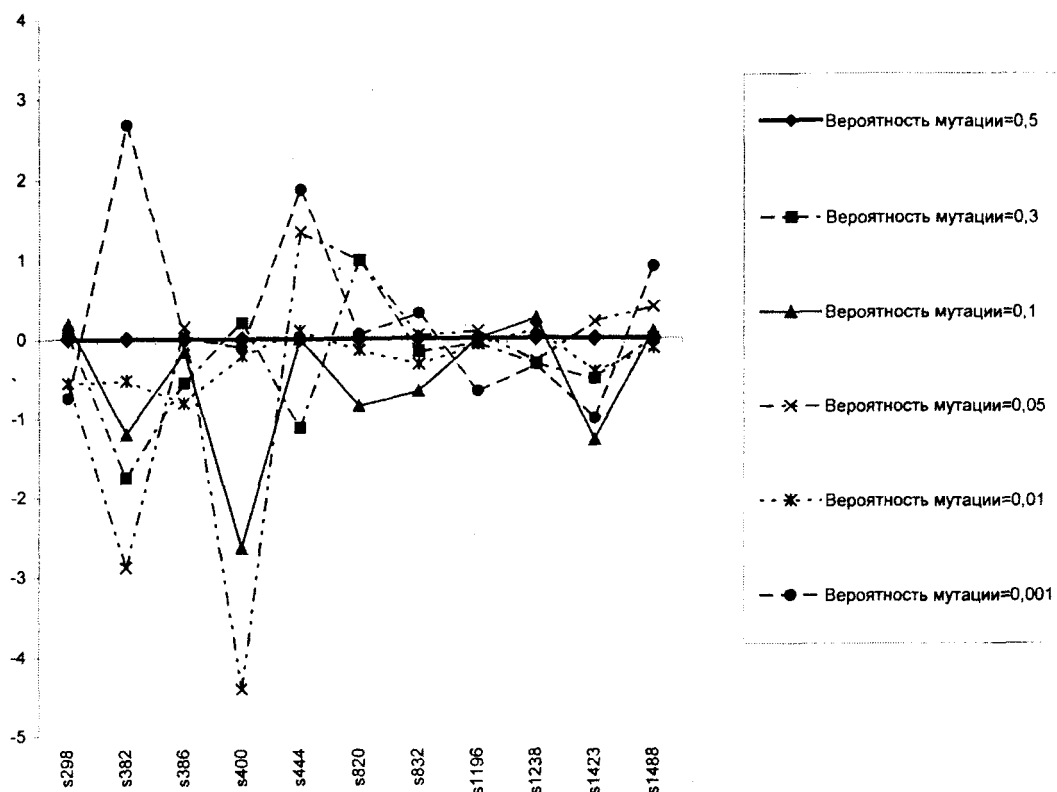
Для вероятности мутации ситуация выглядит не столь однозначно. Лучшие показатели по количеству пиков имеет значение вероятности мутации 0,001, однако остальные значения вероятности имеют сходные показатели. Ни одного пика не имеется только для значений вероятностей 0,5 и 0,01.

4. Выводы.

В статье исследована зависимость полноты генерации тестов цифровых схем от параметров генетического алгоритма, используемого при генерации тестов последовательностных цифровых схем: вероятности скрещивания $P_{скр}$ и вероятности мутации $P_{мут}$. Получены оптимальные значения данных параметров при решении данной задачи.

Перспективным путем улучшения полученных результатов является разделение особи-последовательности на 2 части: активизирующую и проверяющую неисправность последовательности. Активизирующая подпоследовательность распространяет влияние неисправности на внешние псевдовыходы. После её построения к ней не должны применяться генетические операторы скрещивания и мутации. Генетический алгоритм при этом будет строить проверяющую подпоследовательность, которая распространяет влияние активизированной неисправности на внешние выходы схемы. Данная модификация алгоритма повлечет за собой незначительное изменение операторов кроссинговера и мутации.

Діаграма 2. Зависимость полноты теста от величины вероятности оператора мутации



РЕЗЮМЕ

Розглянуто питання залежності повноти побудови тестів цифрових пристроїв від параметрів генетичного алгоритму, що застосовується при генерації тестів, а саме: ймовірності операторів схрещування та мутації. Запропоновано модифікацію генетичного алгоритму побудови тестів послідовнісних схем. Проведено серію машинних експериментів та отримано оптимальні значення ймовірностей застосування вказаних генетичних операторів при вирішенні заданої проблеми.

SUMMARY

The problems of dependence of fault coverage for digital circuits from parameters of genetic algorithm used at test generation are considered. A modification of genetic test fault generation algorithm is proposed. Computational experiments were performed. The best values of probabilities of application of the genetic operators of a cross-over and mutation were obtained for test generation problem.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Holland J.P. Adaptation in Natural Artificial systems. University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975.
2. Goldberg D.E. Genetic algorithms in search, optimization and machine learning. – Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1989. – 442p.
3. Prinetto P., Rebaudengo M., Sonza Reorda M. An Automatic Test Pattern Generator for Large Sequential Circuits based on Genetic Algorithms // Proc. Int. Test Conf., 1994, pp. 240-249.
4. Иванов Д.Е., Скобцов Ю.А. Генерация тестов цифровых устройств с использованием генетических алгоритмов // Труды института прикладной математики и механики НАН Украины. – Т.4. – Донецк, ИПММ. – 1999. – С.82-88.
5. E. M. Rudnick, J. G. Holm, D. G. Saab, J. H. Patel, "Application of Simple Genetic Algorithm to Sequential Circuit Test Generation", Proc. European Design & Test Conf., 1994, pp. 40-45.
6. Brgles F., Bryan D., Kozminski K. Combinational profiles of sequential benchmark circuits // International symposium of circuits and systems, ISCAS-89. – 1989. – P.1929-1934.

Надійшла до редакції 18.08.2005 р.

УДК 681.5.015

ПОДПУТИ КРАТЧАЙШИХ ПУТЕЙ В СИСТЕМАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО ОПОЗНАВАНИЯ ЗНАКОВ

Н.В. Вайсруб, С.В. Мышко, Д.В. Шевцов

Введение

В [1] проблема сегментации изображений сведена к постановке задачи декомпозиции знаков исследуемых изображений на кратчайшие пути (КП) [2], не предполагающей априорного, субъективного задания множества непроектируемых элементов [3] и их аналогов. Обосновано, что: каждый КП, обладая определенной «длиной», моделирует типами связей, его составляющих, и порядком их следования локально-глобальное направление и «продолжительность» элементарного движения, реализованного при генерации исходного изображения; описание взаимного расположения всех КП знака, учитывающее их относительные характеристики, моделирует множество элементарных движений, а, следовательно, опознаваемое изображение.

Заметим, что относительные характеристики, устанавливаемые на множестве КП знака, должны учитывать, в частности, различие их длин по мере μ_2 [2], равной числу связей, составляющих данный КП. Причем для каждого КП знака должны быть критериально установлены «допустимые» пределы изменения меры μ_2 , так как многократная генерация одноименных изображений не всегда характеризуется равенством продолжительностей соответствующих элементарных движений.

Указанные пределы на практике устанавливаются субъективно-статистически при анализе конечного множества одноименных изображений, а, следовательно, не претендуют на общность. Теоретические исследования, направленные на определение и формализацию искомым критериев, предполагают возможность оперировать такими кратчайшими путями, значение меры μ_2 которых равно некоторой части значения меры μ_2 данного КП. Проблематичность установления указанных путей обуславливается тем, что мера μ_2 принимает значения на ограниченном подмножестве множества натуральных чисел.

В соответствии с изложенным, конструктивно определим КП, равные по мере μ_2 некоторой части меры μ_2 заданного КП, и исследуем существование и единственность указанных КП. Не ограничивая общности проводимых рассуждений, в качестве рассматриваемых выберем $1/2, 1/4, \dots$ части КП.

1. Подпути кратчайшего пути и их свойства

Пусть A – конечное множество атомарных элементов (АЭ) [4]. Для проведения дальнейших рассуждений введем следующие определения.

Определение 1. Подмножество $\bar{A} \subset A$ будем называть связным множеством АЭ, если $\forall \alpha_a, \alpha_b \in \bar{A}$ существует путь $L(\alpha_a, \alpha_b)$ такой, что $\Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b)) \subseteq \bar{A}$, где $\Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$ – множество АЭ, составляющих связи пути $L(\alpha_a, \alpha_b)$.

Рассмотрим на множестве $\bar{A}$ два КП $L(\alpha_a, \alpha_b)$ и $L(\alpha_c, \alpha_d)$ такие, что $\Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b)) \cap \Lambda(L(\alpha_c, \alpha_d)) = \{R_k\}_{k=1}^T$, где $\forall k = \overline{1, T}$, $T \in N$, R_k – связное множество АЭ и $\forall k_1, k_2 = \overline{1, T}, k_1 \neq k_2$, множество $R_{k_1} \cup R_{k_2}$ не является связным.

Заметим, что если не существует ни одного такого связного множества АЭ R_k , то множество $\Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b)) \cap \Lambda(L(\alpha_c, \alpha_d))$ содержит либо несвязные (изолированные) АЭ указанных путей, либо является пустым множеством.

В предположении, что хотя бы одно из указанных множеств R_k существует, обозначим $\text{mes}(R_k)$ – количество АЭ, принадлежащих множеству R_k . Тогда в силу определения 1 $\forall k = \overline{1, T}$ $\text{mes}(R_k) \geq 2$. Для исследования свойств указанных множеств R_k , $\forall k = \overline{1, T}$, докажем следующее утверждение.

Утверждение 1. Если $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2(\alpha_a, \alpha_b)$, то для любого связного множества АЭ $\bar{A} \subseteq \Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$ существуют АЭ $\alpha_e, \alpha_f \in \bar{A}$ и существует КП $\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f) \in \mathfrak{Z}_2(\alpha_e, \alpha_f)$ такой, что $\Lambda(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f)) = \bar{A}$.

Доказательство. Рассмотрим произвольный КП $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_a, \alpha_b)$ такой, что $\Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b)) = \{\alpha_h\}_{h=1}^{n+1}$, $\alpha_a = \alpha_1 \prec \alpha_2 \prec \dots \prec \alpha_n \prec \alpha_{n+1} = \alpha_b$ [2], где запись « $\alpha_i \prec \alpha_{i+1}$ » означает, что «атомарный элемент α_{i+1} следует за α_i », $\forall i = \overline{1, n}$ [5]. Тогда $\mu_2(L(\alpha_a, \alpha_b)) = n$. Пусть $\bar{A}$ – связанное множество АЭ, такое, что $\bar{A} \subseteq \Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$, $\bar{A} = \{\alpha_h\}_{h=n_1}^{n_2}$, где $n_1 \geq 1$, $n_2 \leq n+1$ и $\alpha_e = \alpha_{n_1} \prec \alpha_{n_1+1} \prec \dots \prec \alpha_{n_2-1} \prec \alpha_{n_2} = \alpha_f$.

Так как $\bar{A}$ – связанное множество АЭ, то из определения 1 следует, что для α_e, α_f существует путь $\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f)$: $\Lambda(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f)) \subseteq \bar{A}$. Из построения $\bar{A}$ следует, что $\Lambda(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f)) = \bar{A}$. Покажем, что $\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_e, \alpha_f)$, то есть он является КП.

Не ограничивая общности проводимых рассуждений, будем считать, что рассматриваемые АЭ пути $L(\alpha_a, \alpha_b)$ расположены в порядке, который проиллюстрирован рисунком 1. Предположим, что $\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f) \notin \mathfrak{I}_2(\alpha_e, \alpha_f)$, то есть $\tilde{L}$ не является КП, тогда существует $\bar{L}(\alpha_e, \alpha_f) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_e, \alpha_f)$, такой, что $\Lambda(\bar{L}(\alpha_e, \alpha_f)) \neq \Lambda(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f))$ и $\mu_2(\bar{L}(\alpha_e, \alpha_f)) < \mu_2(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f))$.

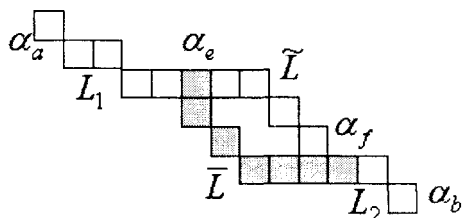


Рис. 1. Иллюстрация доказательства утверждения 1

Пусть $L_1(\alpha_a, \alpha_e)$ и $L_2(\alpha_f, \alpha_b)$ – такие пути, что: $\Lambda(L_1(\alpha_a, \alpha_e)) \subseteq \Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$, $\Lambda(L_2(\alpha_f, \alpha_b)) \subseteq \Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$. Очевидно, что $L_1 \cup \tilde{L} \cup L_2 = L$. Пусть $L^* = L_1 \cup \bar{L} \cup L_2$. В силу аддитивности меры μ_2 имеем:

$$\begin{aligned} \mu_2(L(\alpha_a, \alpha_b)) &= \mu_2(L_1(\alpha_a, \alpha_e)) + \mu_2(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f)) + \mu_2(L_2(\alpha_f, \alpha_b)); \\ \mu_2(L^*(\alpha_a, \alpha_b)) &= \mu_2(L_1(\alpha_a, \alpha_e)) + \mu_2(\bar{L}(\alpha_e, \alpha_f)) + \mu_2(L_2(\alpha_f, \alpha_b)). \end{aligned}$$

Согласно сделанным предположениям, $\mu_2(\bar{L}(\alpha_e, \alpha_f)) < \mu_2(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f))$. Тогда получаем, что $\mu_2(L(\alpha_a, \alpha_b)) > \mu_2(L^*(\alpha_a, \alpha_b))$. Это противоречит тому, что $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_a, \alpha_b)$. Следовательно, сделанное предположение неверно, и $\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_e, \alpha_f)$, то есть путь $\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f)$ является КП. Утверждение доказано.

В утверждении 1 показано, что все АЭ любого связанного подмножества $\bar{A}$ множества АЭ произвольного КП L составляют КП.

Следствие 1. Все АЭ, принадлежащие каждому множеству R_k , $k = \overline{1, T}$, образуют КП, поскольку каждое из R_k , $k = \overline{1, T}$, является связным множеством АЭ и $R_k \subseteq \Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$, $R_k \subseteq \Lambda(L(\alpha_c, \alpha_d))$.

Следствие 2. $\forall L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_a, \alpha_b)$ и $\forall L(\alpha_e, \alpha_f) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_e, \alpha_f)$ таких, что $\alpha_e, \alpha_f \in \Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$, $\Lambda(\tilde{L}(\alpha_e, \alpha_f)) \subseteq \Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b))$ справедливо: $L(\alpha_e, \alpha_f) \in \mathfrak{I}_2(\alpha_e, \alpha_f)$.

Принимая во внимание изложенное, введем понятие пересечения КП.

Определение 2. Пусть $L(\alpha_a, \alpha_b)$, $L(\alpha_c, \alpha_d)$ – КП, заданные на связном множестве АЭ $\bar{A} \subset A$ и $\Lambda(L(\alpha_a, \alpha_b)) \cap \Lambda(L(\alpha_c, \alpha_d)) = \{R_k\}_{k=1}^T$, где R_k – связанное множество АЭ $\forall k = \overline{1, T}$, $T \in N$. Пересечением КП $L(\alpha_a, \alpha_b)$, $L(\alpha_c, \alpha_d)$ будем называть множество $\{L_k\}_{k=1}^T$, где $L_k, \forall k = \overline{1, T}$ – КП, состоящий из всех АЭ множества $R_k, \forall k = \overline{1, T}$, то есть $\Lambda(L_k) = R_k$, и записывать:

$$L(\alpha_a, \alpha_b) \xrightarrow{\rightarrow} L(\alpha_c, \alpha_d) = \{L_k\}_{k=1}^T.$$

Заметим, что если указанных в определении 2 КП L_k не существует, то пересечением двух КП будем считать пустое множество.

Обозначим $\mathfrak{Z}_2$ – множество всех КП на множестве $\bar{A}$, а $\mathfrak{Z}_2^n \subseteq \mathfrak{Z}_2$ – подмножество таких КП, мера μ_2 которых равна n , $n \geq 2$, $n \in N$. Выберем произвольный КП $L = L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$.

Согласно [1], каждый КП множества $\mathfrak{Z}_2$, а, следовательно, и L , моделирует определенное элементарное движение, которое может быть реализовано при генерации некоторого изображения. При этом продолжительность указанного движения моделирует значение меры μ_2 соответствующего КП.

Многообразие одноименных изображений, различающихся только продолжительностями соответствующих элементарных движений, предполагает (с целью опознавания изображений) для данного элементарного движения определить такую его модель, которая описывает его $1/2$, $1/4$, ... части с учетом сохранения локально-глобального направления. Принимая во внимание [1] и проведенные рассуждения, искомые модели есть КП, значения меры μ_2 которых равны $1/2$, $1/4$, ... значения меры μ_2 КП, моделирующего исследуемое элементарное движение.

С целью конструктивного задания указанных КП введем следующие определения, основываясь на приведенных ранее фактах.

Определение 3. Подпутями первого уровня ($h_1(n)$ -объектами) КП $L = L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$, $n \geq 2$, будем называть КП множества $H_1(n) = \{L_{h_1(n)}^i\}_{i=1}^2$, такие, что: 1) $L_{h_1(n)}^i \xrightarrow{\rightarrow} L = L_{h_1(n)}^i$, $\forall i = \overline{1, 2}$; 2) $L_{h_1(n)}^1 \xrightarrow{\rightarrow} L_{h_1(n)}^2 = \emptyset$; 3) $\mu_2(L_{h_1(n)}^1) = \mu_2(L_{h_1(n)}^2) = [n/2]$; 4) $\alpha_a \in \Lambda(L_{h_1(n)}^1)$, $\alpha_b \in \Lambda(L_{h_1(n)}^2)$.

Заметим, что при $n \geq 2$ по определению 3 КП $L_{h_1(n)}^i, i = \overline{1, 2}$, моделируют «половину» КП L (рис. 2), а, следовательно, соответствующие части элементарного движения.

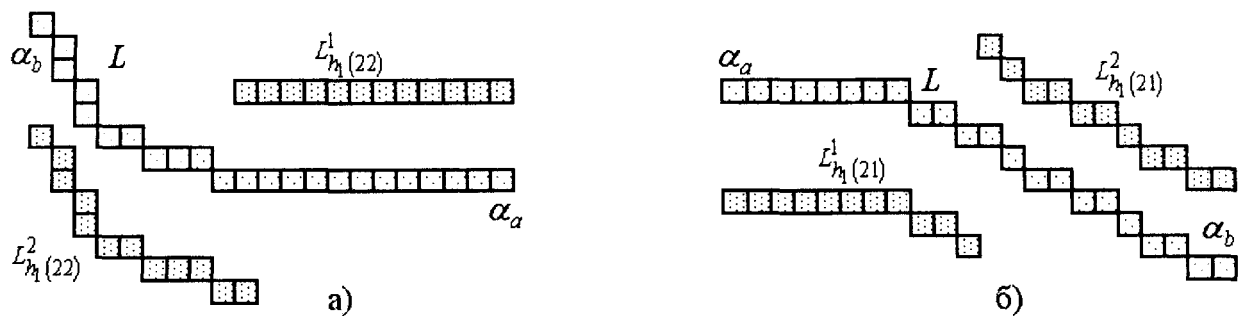


Рис. 2. Подпути первого уровня КП: а) n – четное число; б) n – нечетное

Заметим, что с целью установления КП, которые моделируют $1/4$ часть КП L , необходимо определить все $h_1([n/2])$ -объекты для каждого КП множества $H_1(n)$, множество которых – $H_2(n)$ – будут составлять подпути второго уровня ($h_2(n)$ -объекты КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$).

Рассуждая аналогично, зная, например, подпути первого уровня множества $H_{p-1}(n)$, возможно построить множество $H_p(n)$ при условии, что $\mu_2(L_{h_{p-1}(n)}) \neq 1$, где $L_{h_{p-1}(n)}$ – произвольный КП из $H_{p-1}(n)$.

В соответствии с приведенными рассуждениями определим подпути p -го уровня КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$ следующим образом.

Определение 4. Пусть для КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$, $n \geq 2$, построено множество $H_{p-1}(n) = \left\{ L_{h_{p-1}(n)}^i \right\}_{i \in I}$, $p \geq 2$, где $L_{h_{p-1}(n)}^i$ – i -тый $h_{p-1}(n)$ -объект КП L , причем $\mu_2(L_{h_{p-1}(n)}^i) \neq 1$, $\forall i \in I$, $I \subset N$ – индексное множество. Тогда подпутями p -го уровня КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$, $n \geq 2$ ($h_p(n)$ -объектами КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$) будем называть КП множества $H_p(n) = \left\{ L_{h_p(n)}^j \right\}_{j \in J}$, где $J \subset N$ – индексное множество, такие, что $L_{h_p(n)}^j$ при $j = 2i - 1$ и $j = 2i$ являются подпутями первого уровня КП $L_{h_{p-1}(n)}^i$, $\forall i \in I$.

Предположим, что для КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$, $n \geq 2$, по определениям 3 и 4 построена последовательность множеств $\mathcal{H}(n) = \left\{ H_p(n) \right\}_{p=1}^{p(n)}$, такая, что для любого КП $L_{h_{p(n)}(n)} \in H_{p(n)}(n)$ известно, что $\mu_2(L_{h_{p(n)}(n)}) = 1$.

Заметим, что значение $p(n)$ характеризует минимальную часть КП L , которую возможно рассматривать. При автоматическом моделировании произвольного КП с известной мерой μ_2 необходимо знание указанного значения $p(n)$, расчет которого возможно осуществить на основе следующего утверждения.

Утверждение 2. Пусть КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$, $n \geq 2$, $n \in N$. Тогда если $n \in [2^i; 2^{i+1} - 1]$, то $p(n) = i$, где $i \in N$.

Доказательство. Рассмотрим числовую последовательность $\{a_p\}_{p=1}^{p(n)}$ такую, что: $a_1 = \lfloor n/2 \rfloor$, $a_{p+1} = \lfloor a_p/2 \rfloor$, $\forall p = \overline{1, p(n)-1}$, $a_{p(n)} = 1$. Согласно определениям 3 и 4, значение элемента a_p равно значению меры μ_2 каждого КП множества $H_p(n)$, $\forall p = \overline{1, p(n)}$.

В соответствии с определением элементов последовательности $\{a_p\}_{p=1}^{p(n)}$ натуральное число n представимо в виде: $n = 2a_1 + C_1$, где $C_1 \in \{0; 1\}$. Тогда $\forall p = \overline{1, p(n)-1}$ справедливо, что $a_p = 2a_{p+1} + C_{p+1}$, где $C_{p+1} \in \{0; 1\}$, причем $a_{p(n)-1} = 2a_{p(n)} + C_{p(n)} = 2 + C_{p(n)}$, где $C_{p(n)} \in \{0; 1\}$, а, следовательно:

$$n = 2^{p(n)} + \sum_{p=1}^{p(n)} C_p 2^{p-1}, \quad (1)$$

где $C_p \in \{0; 1\}$, $\forall p = \overline{1, p(n)}$.

Так как $\sum_{p=1}^{p(n)} C_p 2^{p-1} \geq 0$ для любого натурального n , то из (1) следует, что $2^{p(n)} \leq n$. Максимальное значение $\sum_{p=1}^{p(n)} C_p 2^{p-1}$ достигается, когда $\forall p = \overline{1, p(n)}$ $C_p = 1$, и равно $2^{p(n)} - 1$.

Тогда из (1) следует: $n \leq 2^{p(n)+1} - 1 < 2^{p(n)+1}$, то есть $2^{p(n)} > n/2$. Таким образом, $n/2 < 2^{p(n)} \leq n$, или

$$\log_2 n - 1 < p(n) \leq \log_2 n. \quad (2)$$

По условию утверждения 2,

$$2^i \leq n \leq 2^{i+1} - 1. \quad (3)$$

Тогда из неравенства (3) и левой части неравенства (2) следует:
 $p(n) > \log_2 n - 1 \geq \log_2 2^i - 1 = i - 1$, то есть

$$p(n) > i - 1. \quad (4)$$

Рассмотрев правую часть неравенства (2) и неравенство (3), получим:
 $p(n) \leq \log_2 n \leq \log_2 (2^{i+1} - 1) < \log_2 2^{i+1} = i + 1$, то есть

$$p(n) < i + 1. \quad (5)$$

Так как $p(n)$ – натуральное число, то из неравенств (4) и (5) следует: $p(n) = i$, что и требовалось доказать.

Замечание. В процессе обсуждения доказательства данного утверждения доц. Мельник С. А. обратил внимание авторов на тот факт, что элемент последовательности a_p , $\forall p = \overline{1, p(n)}$ суть число (для некоторых p – цифра), получаемое на p -й итерации представления натурального числа n в двоичной системе счисления.

Пример. Построим $h_p(n)$ -объекты для некоторого КП (рис. 3).

Пусть $\mu_2(L) = n = 17 \in [2^4; 2^5]$, тогда согласно утверждению 2 $p(17) = 4$, то есть возможно построить $h_p(17)$ -объекты для $p = \overline{1, 4}$.

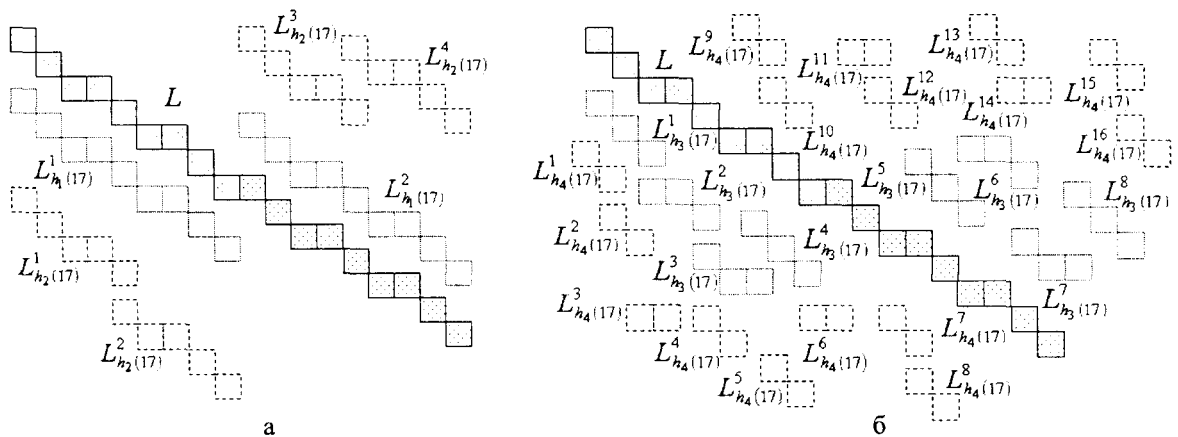


Рис. 3. Иллюстрация $h_p(n)$ -объектов КП L : а) для $p = 1, 2$; б) для $p = 3, 4$

Строим $h_1(17)$ -объекты, используя определение 3. Полученные КП $L^1_{h_1(17)}$, $L^2_{h_1(17)}$ приведены на рис. 3 а). По определению 4, для построения $h_2(17)$ -объектов данного КП L надо построить $h_1(8)$ -объекты для КП $L^1_{h_1(17)}$, $L^2_{h_1(17)}$. Построенные КП $L^1_{h_2(17)}$, $L^2_{h_2(17)}$, $L^3_{h_2(17)}$, $L^4_{h_2(17)}$ приведены на рис. 3 а).

Аналогично, для построения $h_3(17)$ -объектов данного КП L нужно построить $h_1(4)$ -объекты для путей $L^1_{h_2(17)}$, $L^2_{h_2(17)}$, $L^3_{h_2(17)}$, $L^4_{h_2(17)}$, при этом получим КП $L^i_{h_3(17)}$, $i = \overline{1, 8}$, (рис. 3 б). Построив $h_4(17)$ -объекты данного КП L как $h_1(2)$ -объекты для КП $L^i_{h_3(17)}$, $i = \overline{1, 8}$, получим КП $L^j_{h_4(17)}$, $j = \overline{1, 16}$ (рис. 3 б).

Утверждением 2 показано, что для произвольного КП $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$: $\mu_2(L(\alpha_a, \alpha_b)) = n$, $n \geq 2$, однозначно определяется количество множеств $H_p(n)$, которые могут быть для него построены согласно определениям 3 и 4. Данный факт обуславливает возможность автоматического установления числа возможных подмножеств подпутей КП, мера μ_2 которых равна $1/2, 1/4, \dots$ части меры μ_2 исходного пути.

Использование подпутей указанных подмножеств, в частности, при моделировании КП, предопределяет необходимость изучения их свойств. В соответствии с этим, рассмотрим свойства и структуру различных множеств подпутей КП $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$.

2. Структура и свойства множеств подпутей произвольного кратчайшего пути

Как показано в п. 1, для произвольного кратчайшего пути $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$, такого, что $\mu_2(L(\alpha_a, \alpha_b)) = n$, $n \geq 2$, может быть построено множество $H_p(n)$ подпутей p -го уровня ($h_p(n)$ -объектов), $\forall p = \overline{1, p(n)}$. Покажем, что при этом для каждого $p = \overline{1, p(n)}$ соответствующее множество $H_p(n)$ определено однозначно.

Теорема 1. Для любого КП $L = L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$, $n \geq 2$, $n \in N$, и любого натурального числа p такого, что $p \leq p(n)$, существует единственное множество $H_p(n) \in \mathcal{H}(n)$.

Доказательство. Доказательство теоремы проведем методом математической индукции. Для этого покажем, что теорема верна для $p = 1$, и докажем, что из того, что утверждение теоремы верно для некоторого p , $1 \leq p < p(n)$, следует, справедливость утверждения теоремы для $p + 1$. Тогда, согласно методу математической индукции, теорема будет верна для любых p .

Пусть $L = \{s_{m_i}^i\}_{i=1}^n$, $m_i \in M = \{1, 2, 3, 4\}$, $L = L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$. С учетом введенных обозначений путь

L имеет n связок и $n + 1$ АЭ. Покажем, что для пути L множество $H_1(n)$ существует и единственно.

Согласно определению 3 рассмотрим два случая: когда n – четное и нечетное число соответственно.

Если n четно, то существует единственное число $g_1 \in N$ такое, что $n = 2g_1$. Рассмотрим пути

$L_1 = \{s_{m_i}^i\}_{i=1}^{g_1}$, $L_2 = \{s_{m_i}^i\}_{i=g_1+1}^n$, $m_i \in M$, $i = \overline{1, n}$. Покажем, что L_1, L_2 – $h_1(n)$ -объекты.

Пути L_1 и L_2 выбраны таким образом, что: 1) $L_1 \overset{\rightarrow}{\cap} L = L_1$, $L_2 \overset{\rightarrow}{\cap} L = L_2$; 2) $L_1 \overset{\rightarrow}{\cap} L_2 = \emptyset$; 3) $\mu_2(L_1) = g_1 = n/2 = [n/2]$, $\mu_2(L_2) = n - g_1 = g_1 = n/2 = [n/2] = \mu_2(L_1)$; 4) $\alpha_a \in \Lambda(L_1)$, $\alpha_b \in \Lambda(L_2)$.

Из определения 3 следует, что рассматриваемые пути L_1 и L_2 являются $h_1(n)$ -объектами данного пути L , множество которых $H_1(n) = \{L_1, L_2\}$, очевидно, единственно в силу конструктивности его построения.

Если n нечетно, тогда существует единственное число g_2 такое, что $n = 2g_2 + 1$. Заметим, что $[n/2] = [(2g_2 + 1)/2] = [g_2 + 1/2] = g_2$. Рассмотрим пути $L_1 = \{s_{m_i}^i\}_{i=1}^{g_2}$, $L_2 = \{s_{m_i}^i\}_{i=g_2+2}^n$, $m_i \in M$, $i = \overline{1, n}$. Покажем, что L_1, L_2 – $h_1(n)$ -объекты.

Из способа выбора L_1 и L_2 следует, что: 1) $L_1 \overset{\rightarrow}{\cap} L = L_1$, $L_2 \overset{\rightarrow}{\cap} L = L_2$; 2) $L_1 \overset{\rightarrow}{\cap} L_2 = \emptyset$; 3) $\mu_2(L_1) = g_2 = [n/2]$, $\mu_2(L_2) = n - g_2 - 1 = g_2 = [n/2] = \mu_2(L_1)$; 4) $\alpha_a \in \Lambda(L_1)$, $\alpha_b \in \Lambda(L_2)$.

Из определения 3 следует, что рассматриваемые пути L_1 и L_2 являются $h_1(n)$ -объектами пути L . Множество этих путей $H_1(n) = \{L_1, L_2\}$ единственно в силу конструктивности его построения.

Утверждение теоремы для случая $p = 1$ доказано.

Пусть теорема верна для некоторого натурального p : $1 \leq p < p(n)$, то есть существует единственное множество $H_p(n) \in \mathcal{H}(n)$ для данного КП L . Покажем, что если $p + 1 \leq p(n)$, то существует единственное множество $H_{p+1}(n) \in \mathcal{H}(n)$.

По определению 4 множество $H_{p+1}(n)$ является объединением всех множеств H_1 для каждого из $h_p(n)$ -объектов КП L , $1 \leq p < p(n)$. Поскольку $h_p(n)$ -объекты КП L существуют и единственны по предположению индукции, и они являются КП согласно определению 4, то множество H_1 существует и единственно для любого КП, в том числе и для путей множества $H_p(n)$, $1 \leq p < p(n)$.

Отсюда следует, что множество $H_{p+1}(n)$ для пути L существует и единственно. В силу произ-

вольности выбора $p: 1 \leq p < p(n)$, теорема доказана.

Теоремой 1 показано, что при выборе фиксированного значения $p \in \{1, \dots, p(n)\}$ для произвольного КП $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$ множество его подпутей p -го уровня определяется однозначно. При этом актуальным для моделирования КП подпутями является определение мощности каждого из множеств $H_p(n)$, а также значений меры μ_2 составляющих их путей. Сформулируем и докажем теорему, которая устанавливает мощность и структуру множества подпутей p -го уровня произвольного пути $L(\alpha_a, \alpha_b) \in \mathfrak{Z}_2^n$.

Теорема 2. Мощность множества $H_p(n) \in \mathcal{H}(n)$ равна 2^p , $1 \leq p < p(n)$, а входящие в него $h_p(n)$ -объекты $L_{h_p(n)}^i$, для КП $L \in \mathfrak{Z}_2^n$, обладают следующими свойствами: 1) $L_{h_p(n)}^i \cap L = L_{h_p(n)}^i$, $\forall i = \overline{1, 2^p}$; 2) $L_{h_p(n)}^i \cap L_{h_p(n)}^j = \emptyset$, $\forall i, j \in \{1, 2, \dots, 2^p\}$, $i \neq j$; 3) $\mu_2(L_{h_p(n)}^i) = [n/2^p]$, $\forall i = \overline{1, 2^p}$.

Доказательство. Проведем доказательство по методу математической индукции. При $p=1$ для $H_p(n) = H_1(n)$ утверждение теоремы выполнено в силу определения 3. Пусть утверждение теоремы верно для некоторого натурального $p: p < p(n)$, то есть мощность множества $H_p(n)$ равна 2^p , а входящие в него $h_p(n)$ -объекты $L_{h_p(n)}^i$, $i = \overline{1, 2^p}$, обладают указанными свойствами 1) – 3). Покажем, что в таком случае утверждение теоремы верно и для $p+1 \leq p(n)$.

Согласно определению 4, каждый из $h_p(n)$ -объектов множества $H_p(n)$ имеет два h_1 -объекта, тогда, так как $\text{mes } H_p(n) = 2^p$, то мощность множества $H_{p+1}(n)$ равна: $\text{mes } H_{p+1}(n) = 2 \cdot \text{mes } H_p(n) = 2 \cdot 2^p = 2^{p+1}$.

Рассмотрим КП множества $H_{p+1}(n) = \{L_{h_{p+1}(n)}^j\}_{j=1}^{2^{p+1}}$. Согласно определению 4, КП $L_{h_{p+1}(n)}^j$ при $j = 2i-1$ и $j = 2i$ являются подпутями первого уровня КП $L_{h_p(n)}^i$, $i = \overline{1, 2^p}$, откуда $H_{p+1}(n) = \{L_{h_{p+1}(n)}^j\}_{j=1}^{2^{p+1}} = \{L_{h_{p+1}(n)}^{2i-1}, L_{h_{p+1}(n)}^{2i}\}_{i=1}^{2^p}$. Тогда по определению 3 $L_{h_{p+1}(n)}^{2i-1} \cap L_{h_p(n)}^i = L_{h_{p+1}(n)}^{2i-1}$, $L_{h_{p+1}(n)}^{2i} \cap L_{h_p(n)}^i = L_{h_{p+1}(n)}^{2i}$, $\forall i = \overline{1, 2^p}$.

С учетом свойства 1) для $h_p(n)$ -объектов КП L получаем: $L_{h_{p+1}(n)}^{2i-1} \cap L = L_{h_{p+1}(n)}^{2i-1}$, $L_{h_{p+1}(n)}^{2i} \cap L = L_{h_{p+1}(n)}^{2i}$, $\forall i = \overline{1, 2^p}$, или $L_{h_{p+1}(n)}^j \cap L = L_{h_{p+1}(n)}^j$, $\forall j = \overline{1, 2^{p+1}}$, то есть свойство 1) для $h_{p+1}(n)$ -объектов КП L выполнено.

Согласно определению 3, $L_{h_{p+1}(n)}^{2i-1} \cap L_{h_{p+1}(n)}^{2i} = \emptyset$, $\forall i = \overline{1, 2^p}$, откуда следует выполнение свойства 2) для $h_{p+1}(n)$ -объектов КП L .

Чтобы показать справедливость свойства 3) для $h_{p+1}(n)$ -объектов КП L , обозначим $n_p = \mu_2(L_{h_p(n)}^i)$, $\forall i = \overline{1, 2^p}$.

С учетом определения 3 и выполнения свойства 3) для $h_p(n)$ -объектов КП L имеем: $\mu_2(L_{h_{p+1}(n)}^j) = [n_p/2] = [([n/2^p])/2]$, $\forall j = \overline{1, 2^{p+1}}$.

Представим n в виде: $n = r2^p + q$, где $r \in N \setminus \{1\}$, $q \in \{0, 1, 2, \dots, 2^p - 1\}$. Тогда $[n/2^p] = [(r2^p + q)/2^p] = [r + q/2^p] = r$, следовательно, $\mu_2(L_{h_{p+1}(n)}^j) = [n/2^p] = [r/2]$.

Рассмотрим два случая: когда r – четное число и нечетное соответственно.

Если r – четное, то существует $g_1 \in N$: $r = 2g_1$. Тогда $\mu_2(L_{h_{p+1}(n)}^j) = [r/2] = [2g_1/2] = g_1$.

С другой стороны,

$$[n/2^{p+1}] = [(r2^p + q)/2^{p+1}] = [r/2 + q/2^{p+1}] = [2g_1/2 + q/2^{p+1}] = [g_1 + q/2^{p+1}] = g_1,$$

значит $\mu_2(L_{h_{p+1}(n)}^j) = [n/2^{p+1}]$, $\forall j = \overline{1, 2^{p+1}}$, то есть свойство 3) для $h_{p+1}(n)$ -объектов КП L выполняется.

Если r – нечетное, то существует $g_2 \in N$: $r = 2g_2 + 1$. Отсюда получаем:

$$\mu_2(L_{h_{p+1}(n)}^j) = [r/2] = [(2g_2 + 1)/2] = [g_2 + 1/2] = g_2.$$

В этом случае $[n/2^{p+1}] = [(r2^p + q)/2^{p+1}] = [r/2 + q/2^{p+1}] = [(2g_2 + 1)/2 + q/2^{p+1}] = [g_2 + 1/2 + q/2^{p+1}]$. Заметим, что $q/2^{p+1} < 1/2$, $1/2 + q/2^{p+1} < 1$, тогда $[n/2^{p+1}] = [g_2] = g_2$.

Следовательно, $\mu_2(L_{h_{p+1}(n)}^j) = [n/2^{p+1}]$, $\forall j = \overline{1, 2^{p+1}}$, то есть свойство 3) для $h_{p+1}(n)$ -объектов КП L выполняется.

Таким образом показано, что если свойства 1) – 3) данной теоремы выполнены для некоторого p : $p \in \{1, 2, \dots, p(n) - 1\}$, то они также выполнены и для значения $p + 1$. В силу произвольности выбора p теорема доказана.

С целью исследования свойств множеств $H_p(n)$ при различных значениях n введем в рассмотрение множество $Q = \{q_i | q_i = 2^i, i \in N\}$.

Утверждение 3. Для любого $n \in N$ такого, что $n = q_i, i \in N$, выполнено: 1) $p(n) = p(n+1) = i$; 2) для любого $p \in \{1, \dots, i\}$ и любых $h_p(n)$ -объектов $L_{h_p(n)}$ и $L_{h_p(n+1)}$: $L_{h_p(n)} \in H_p(n)$, $L_{h_p(n+1)} \in H_p(n+1)$, выполнено равенство $\mu_2(L_{h_p(n)}) = \mu_2(L_{h_p(n+1)})$.

Доказательство. 1) Так как $n = q_i \in Q, i \in N$, то $n \in [q_i, q_{i+1} - 1]$, следовательно, согласно утверждению 2, $p(n) = i$. Докажем, что $p(n+1) = i$. Для этого покажем, что $n+1 \in [q_i, q_{i+1} - 1]$, $i \in N$.

Поскольку $n+1 > n$, то $n+1 > q_i$.

Предположим, что $n+1 \notin [q_i, q_{i+1} - 1]$, то есть $n+1 > q_{i+1} - 1$, $i \in N$. С учетом равенства $n = q_i$ получаем: $q_{i+1} - q_i < 2$, или $2^{i+1} - 2^i < 2$; $2^i < 2$, $i \in N$, что невозможно. Следовательно, сделанное предположение неверно, и $n+1 \in [q_i, q_{i+1} - 1]$, $i \in N$. Отсюда, согласно утверждению 2, следует, что $p(n+1) = i$.

2) Рассмотрим произвольные $h_p(n)$ -объекты $L_{h_p(n)}$ и $L_{h_p(n+1)}$ такие, что $L_{h_p(n)} \in H_p(n)$, $L_{h_p(n+1)} \in H_p(n+1)$, где $p \in \{1, \dots, i\}$, $n = q_i \in Q, i \in N$. Согласно теореме 2, верны следующие равенства: $\mu_2(L_{h_p(n)}) = [n/2^p]$, $\mu_2(L_{h_p(n+1)}) = [(n+1)/2^p]$. С учетом равенства $n = q_i = 2^i$, $i \in N$, а также условия $p \in \{1, \dots, i\}$, получаем:

$$\begin{aligned} \mu_2(L_{h_p(n)}) &= [n/2^p] = [2^i/2^p] = [2^{i-p}] = 2^{i-p}; \\ \mu_2(L_{h_p(n+1)}) &= [(n+1)/2^p] = [(2^i + 1)/2^p] = [2^{i-p} + 1/2^p] = 2^{i-p} = \mu_2(L_{h_p(n)}), \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Заклучение

В статье представлены результаты изучения и формализации свойств кратчайших путей (КП). Введены понятия связанного множества атомарных элементов и пересечения двух КП, что позволило конструктивно определить такие объекты, значение меры μ_2 которых равно некоторой части значения меры μ_2 исходного пути – подпути различных уровней. Доказаны теоремы и утверждения, устанавливающие численные характеристики указанных подпутей и их множеств при выбранном уровне представления кратчайших путей. Полученные результаты могут быть эффективно использованы как для автоматического моделирования знаков кратчайшими путями, так и для их генерации в системах опознавания.

РЕЗЮМЕ

У статті представлені результати вивчення і формалізації властивостей найкоротших шляхів. Введені поняття зв'язної множини атомарних елементів і перетинання двох найкоротших шляхів, що дозволило конструктивно визначити такі об'єкти, значення міри μ_2 яких дорівнює деякій частині значення міри μ_2 первісного шляху – підшляхи різних рівнів. Доказані теореми і твердження, що встановлюють кількісні характеристики зазначених підшляхів і їхніх множин при обраному рівні представлення найкоротших шляхів. Отримані результати можуть бути ефективно використані як для автоматичного моделювання знаків найкоротшими шляхами, так і для їхньої генерації в системах впізнання.

SUMMARY

In this work the results of research and formalization of properties of the shortest paths represent. The concepts of connected set of atomic elements and intersection of two shortest paths which is introduced in work allow to define constructively subpaths of different levels as such objects which have the value of measure μ_2 equals to some part of the value of measure μ_2 for the initial shortest path. The theorems and statements are formulated which determine numerical characteristics of the mentioned paths and its sets for choosed level of representation. Found results can be efficiently use both for automatic modelling of the signs with the shortest paths and for generation it with systems of automatic identification.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мышко С.В., Шевцов Д.В. К вопросу о сегментации изображений как декомпозиции знаков на дискретном множестве атомарных элементов // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. – Донецьк: Вид-во ДонНУ. – 2005. – №1. – С. 445-449.
2. Мышко С.В., Шевцов Д.В. Определение кратчайших путей на множестве атомарных элементов в системах автоматического опознавания изображений // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. – Донецьк: Вид-во ДонНУ. – 2001. – №2. – С. 334-341.
3. Фу К. Структурные методы в распознавании образов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 319 с.
4. Мышко С.В., Шевцов Д.В. К определению отрезка прямой на дискретном множестве атомарных элементов // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Информатика, кибернетика и вычислительная техника (ИКВТ-2002). Выпуск 39. – Донецк: Изд-во ДонНТУ. – 2002. – С. 154-159.
5. Кириллов А.А. Элементы теории представлений. – М.: Наука, 1979. – 344 с.

Надійшла до редакції 04.08.2005 р.

УДК

AN APPROACH TO EXTRACT FINGERPRINT FEATURE USING GRID-MAPPING TECHNIQUE AND TO MATCH THROUGH BACKPROPAGATION NEURAL NETWORK

A.K.M. Akhtar Hossain, S.K. Ahmed Kamal

*Dept. of Computer Science & Engineering, University of Rajshahi, Bangladesh.

**Dept. of Applied Physics & Electronics, University of Rajshahi, Bangladesh

1. Introduction

Traditionally, minutiae, core, delta, crossover, bifurcation, ridge ending, pore, island, enclosure, bridge features [1, 2, 3] of a fingerprints are considered to identify a person (Fig.1). However, these features are accurately recognized when the features are prominent during scanning the fingerprint images. But in some cases due to different reasons good fingerprint images are not always available. In such cases it is difficult to recognize these features with proper technique to get accurate information about the fingerprint. In this research we propose an alternative crude method *Grid-Mapping Feature* (GMF). In section 2.3 GMF extraction process is described widely.

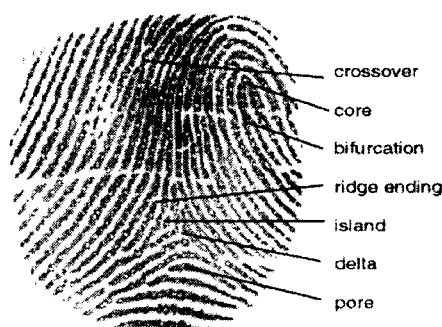


Fig.1: Different Traditional Features of a Fingerprint Image

2. Fundamental Steps of Fingerprint Verification System

Like all other verification system the fingerprint verification system has two fundamental stages. They are the *Training stage* and the *Matching stage*. There are several approaches proposed by various researchers in order to accomplish the *Training* and *Matching* process. The *Training* and *Matching* stages are subdivided into following phases (Fig.2):

1. Fingerprint Image Acquisition.
2. Image Pre-processing (Enhancement, Noise Reduction, Edge Detection and Clipping)
3. GMF Extraction.
4. Training/Matching Stages [1, 10,11].

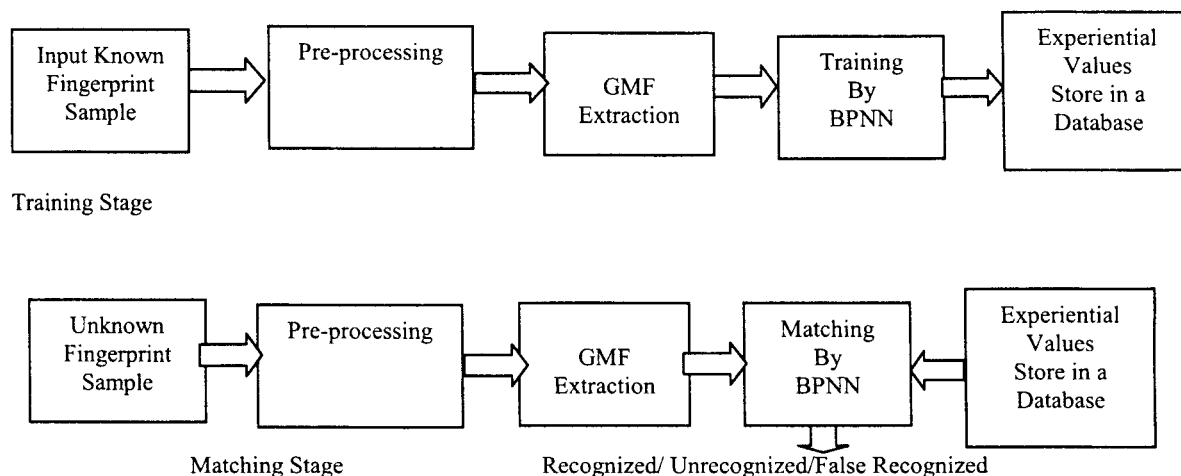


Fig.2: Block Diagram of an Off-line Fingerprint Matching System.

2.1 Fingerprint Image Acquisition:

The fingerprint image acquired by the off-line process is known as the «inked» fingerprints while the image acquired by the on-line process is known as «live-scan» fingerprints. In the inked fingerprint acquisition method ink is applied to the finger and then pressed onto a paper to form an impression. The paper is then scanned at 500-dpi resolution by a standard grayscale scanner [5, 6, 8, 9].

2.2 Image Pre-Processing:

Image pre-processing includes several stages of image processing. It includes Noise reduction, Edge detection, Clipping and Thinning. When we are using fingerprint scanner we may have some unwanted scratch upon our scanned image. A fingerprint expert may need to remove such unwanted scratches from the image. Sometimes some part of ridge lines may be absent. For automatic enhancement process we need to develop some kind of algorithm to remove such kind of breaking line.

An *edge* is the boundary between two regions with relatively distinct gray level properties [11]. The idea underlying most edge-detection techniques is on the computation of a local derivative operator such as 'Roberts', 'Prewitt' or 'Sobel' operators. In practice, the set of pixels obtained from the edge detection algorithm seldom characterizes a boundary completely because of noise breaks in the boundary lines and other effects that introduce spurious intensity discontinuities. Thus, edge detection algorithms typically are followed by linking and other boundary detection procedures designed to assemble edge pixels into meaningful boundaries.

2.2.1 Fingerprint Image Clipping

Clipping is another important pre-processing step in image processing and pattern recognition system. It is quite clear to all that we are not interested in the whole portion of the scanned image. We are only interested only in that portion which represents fingerprint data. So we need to clip the fingerprint data. The scanned image size may be large. We can say that the necessity of clipping in pre-processing stage is for:

- Accurate pattern matching.
- Faster processing.
- Position independent pattern matching.

Now the problem is how to clip the fingerprint data from the scanned image. Many researchers do the clipping process in various ways. Some use boundary detection algorithm, others develop their own algorithm. In our work we just develop a new technique for clipping purpose. Our clipped image should be a rectangle. We need to determine the coordinate position of four boundary points. For this purpose we divide the fingerprint image into four regions, left, right, top and bottom. First of all to determine *TopMost* of top region we start scanning from co-ordinate position $(0, 0)$ to the right of the image. Whenever we find any black pixel we mark it as *TopMost* and stop scanning further. If we find no pixel in the first row we move to scan through the second row, and so on.

Now we want to determine the *BottomMost* point. We start from (x, y) where x and y be the maximum value of coordinate position of the image. Starting from (x, y) we move from right to left. Whenever we find any black pixel we mark it as *BottomMost*. If any pixel is not found in first row then we go through second row, and so on (Fig.3).

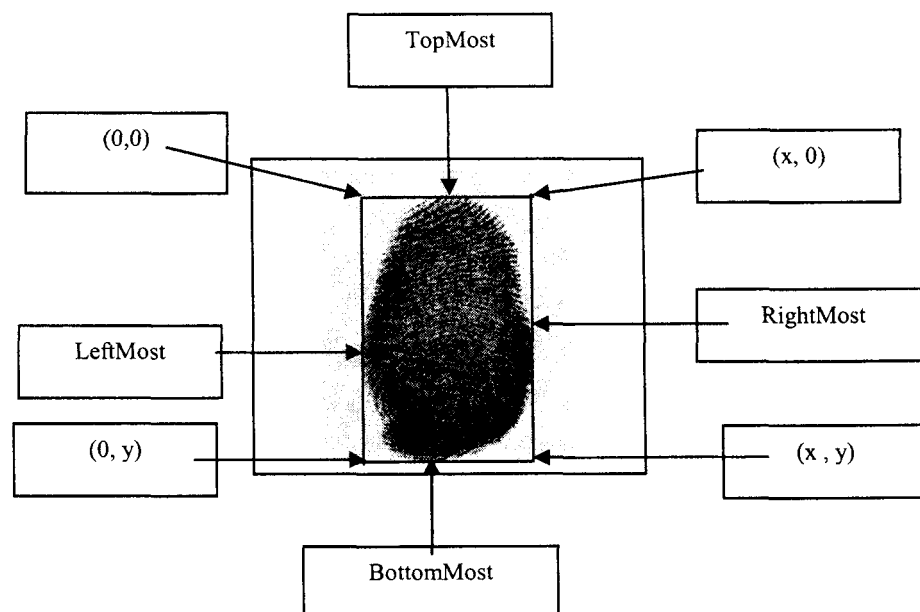


Fig.3: Shows the Process of Detection of Edges for Clipping the Fingerprint Image

In order to determine the *LeftMost* we again start from (0, 0) coordinate position and scan through top to bottom. The first black pixel found in the scanning is marked as *LeftMost*. If no black pixel is found in first column then we will scan the second column (i.e., from left to right).

The *RightMost* is found in the same way, except that we start scanning from (x, 0) position and instead of scanning next column we move to previous column (i.e., from right to left).

These processes can be summarized in the following algorithmic steps:

- **Algorithm to determine *TopMost*:**

1. Start scanning from coordinate (0, 0).
2. For each row of pixels (top to bottom) perform step 3.
3. For each pixel from left to right in current row do.
 - 3.1 If the current pixel is a black pixel then mark it as *TopMost* and break.
 - 3.2 Move to next pixel
4. Store *TopMost*

- **Algorithm to determine *BottomMost*:**

1. Start scanning from coordinate (x, y).
2. For each row of pixels (bottom to top) perform step 3.
3. For each pixel from right to left in current row do.
 - 3.1 If the current pixel is a black pixel then mark it as *BottomMost* and break.
 - 3.2 Move to next pixel.
4. Store *BottomMost*.

- **Algorithm to determine *LeftMost*:**

1. Start scanning from coordinate (0, y).
2. For each column of pixels (left to right) perform step 3.
3. For each pixel from top to bottom in current column do.
 - 3.1 If the current pixel is a black pixel then mark it as *LeftMost* and break.
 - 3.2 Move to next pixel.
4. Store *LeftMost*.

- **Algorithm to determine *RightMost* :**

1. Start scanning from coordinate (x, 0).
2. For each column of pixels (right to left) perform step 3.
3. For each pixel from top to bottom in current column do.
 - 3.1 If the current pixel is a black pixel then mark it as *RightMost* and break.
 - 3.2 Move to next pixel.
4. Store *RightMost*.

Now we have *TopMost*, *BottomMost*, *LeftMost* and *RightMost* position in our hand and we need to determine the coordinates of the angular points of desired rectangle area. Let the coordinates of *LeftTop*, *RightTop*, *LeftBottom* and *RightBottom* be:

$$\begin{aligned}
 \begin{aligned}
 \left. \begin{aligned}
 &LeftTop(x, y) \\
 &RightTop(x, y)
 \end{aligned} \right\} &= \begin{aligned}
 &LeftMost\ x, TopMost\ y \\
 &RightMost\ x, TopMost\ y
 \end{aligned} \\
 \left. \begin{aligned}
 &LeftBottom(x, y) \\
 &RightBottom(x, y)
 \end{aligned} \right\} &= \begin{aligned}
 &RightMost\ x, BottomMost\ y \\
 &LeftMost\ x, BottomMost\ y
 \end{aligned}
 \end{aligned}
 \end{aligned}$$

The image between the clipping area *LeftTop*, *RightTop*, *LeftBottom* and *RightBottom* is stored for further processing. The screen shot of the clipping is shown in Fig.4.

2.3 GMF Extraction:

In *GMF* extraction process, the features of poor fingerprint images are extracted in the following way. The fingerprint image is transformed to 300×260-pixel image by using image-scaling process. Then the fingerprint is processed through grid mapping with fixed square/rectangle cells consisting of e.g., 16×16 or 32×32 square/rectangle areas or matrices (Fig.5). If each small square/rectangle box contains more than 45~55% black pixels, then its digital value is considered as 1 otherwise 0. An extraction algorithm is used to extract grid mapping features from the gray scale fingerprint image by examining the neighborhood pixels [1, 2, 10, 11].

Grid Mapping Feature (GMP) Extraction Algorithm:

Step 1: Input the image of a fingerprint.

Step2: Define the number of the how many m x m matrices present in the image.

Step3: Calculate the binary value for each cell.

- A. Determine each pixel's RGB values and get the sum of RGB values.
- B. Check whether or not the sum of RGB values is near the RGB values of BLACK pixel.
- C. If the sum of RGB values is near the RGB values of BLACK pixel then increase the Index counter.
- D. Repeat steps A, B, C for each pixel of the cell.

- E. If the number of the black-pixel is above 45~55% then put the binary value 1 otherwise 0.
 - F. Return binary value of the cell.
- Step 4: Put the cell value into a file.
 Step 5: Repeat step 3 & 4 for each cell.
 Step 6: Exit.

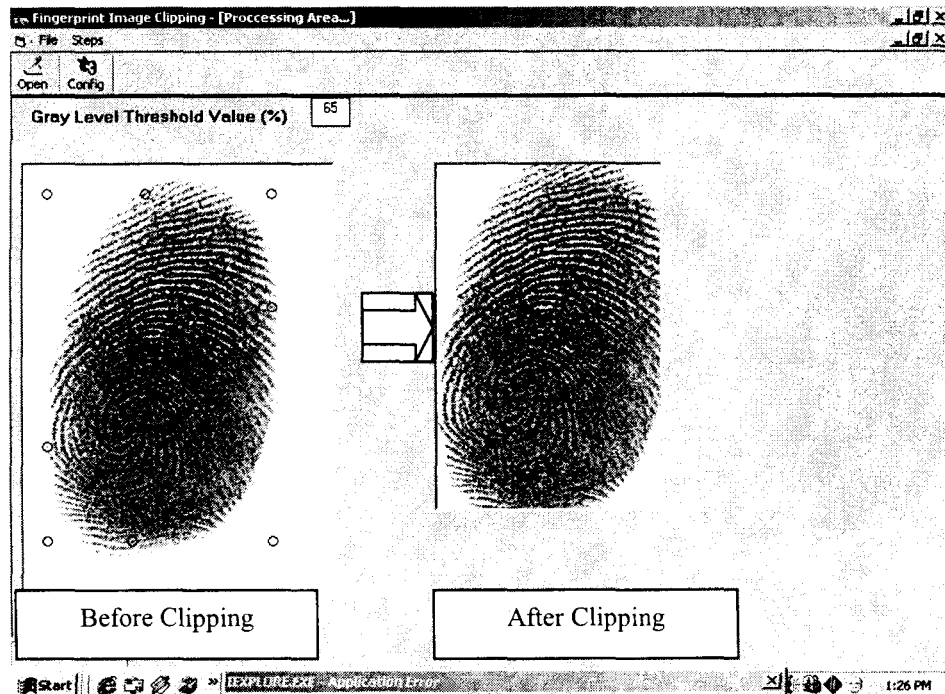


Fig.4: Shows the Fingerprint Image Clipping

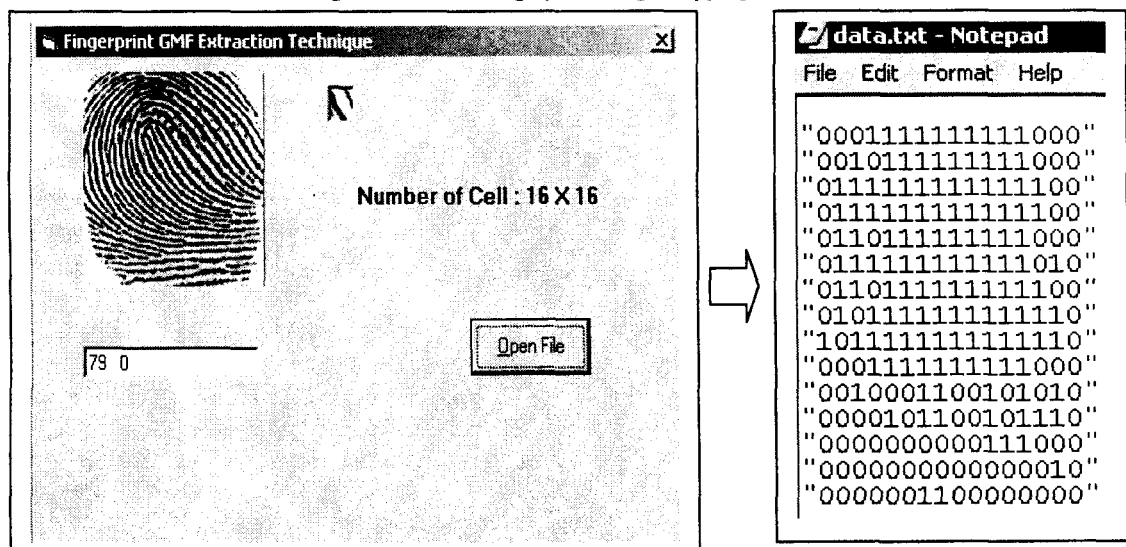


Fig.5: GMF extraction from a sample fingerprint image of 16 X 16 Feature Matrixes

2.4 Training and Matching Stage

In the *training stage*, we train the network with *GMF features* of a fingerprint using the *BackPropagation Neural Network* (BPNN). The BPNN [4, 10] is a three-layered, feed-forward neural network that is fully interconnected by layers. Thus, there are no connections that bypass one layer to go directly to a later layer. The BPNN is called a mapping network because it is able to compute some functional relationship between its input and output. Fig.6 shows the three-layer BPNN architecture.

The input vector is represented by $X[a][i]$, where $[a]$ is the fingerprint of a person and $[i]$ is the pattern matrixes, i.e, 16X16 array ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, 255$). The target output is represented by $T[a][k]$, where $[a]$ is the

fingerprint of a person (in this research, we consider fingerprints of 20 persons, i.e., $a = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, 18, 19$) and $[k]$ is the target output pattern matrices of a person ID, i.e., $k = 0, 1, 2, 3, 4$).

Target Output of a person Fingerprint:

<u>/*Person One*/</u>	<u>/*Person Two*/</u>		<u>/*Person Twenty*/</u>
$T[0][0]=0;$	$T[1][0]=0;$		$T[19][0]=1;$
$T[0][1]=0;$	$T[1][1]=0;$		$T[19][1]=1;$
$T[0][2]=0;$	$T[1][2]=0;$		$T[19][2]=0;$
$T[0][3]=0;$	$T[1][3]=0;$		$T[19][3]=0;$
$T[0][4]=0;$	$T[1][4]=1;$		$T[19][4]=1;$

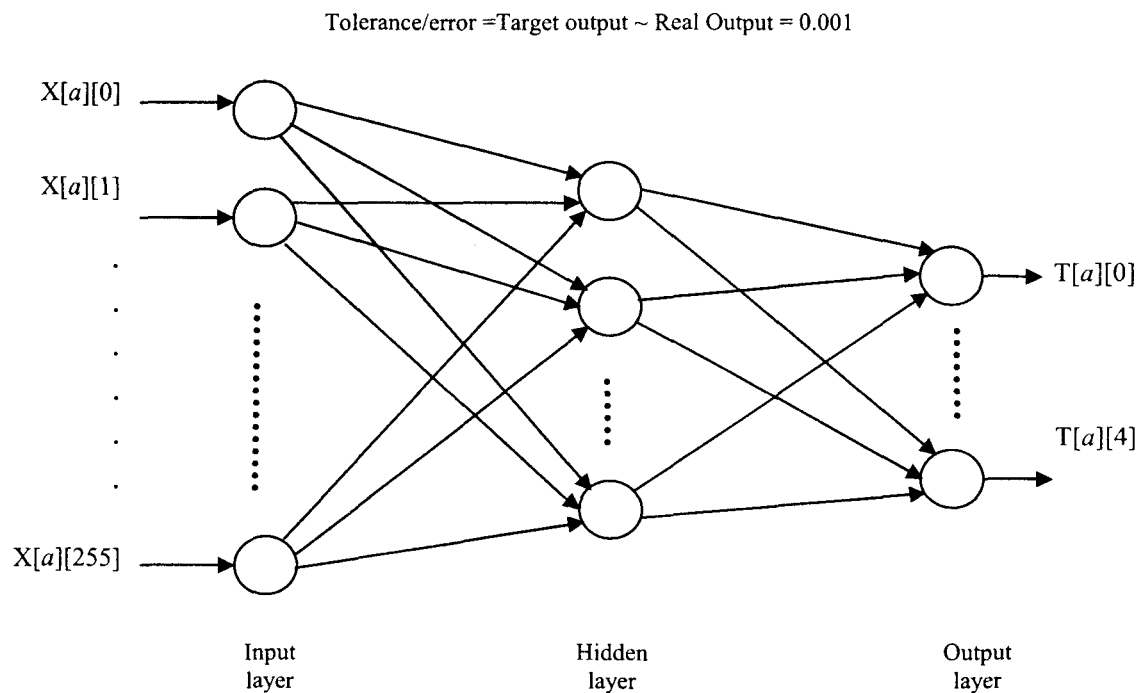


Fig.6: Three-Layer BackPropagation Neural Network

The properties of the sum-squared error equation dictate that as output approaches its maximum or minimum value, adjustments to individual weights become less pronounced. This is a testament to the stability of the BackPropagation algorithm. The significance of the *training stage* is that, as the network trains, the nodes in the intermediate layers organize themselves such that different nodes learn to recognize different features of the total input space. After completing the training, the weighted and threshold values are stored in a file for farther use.

In the *Matching Stage* the weighted and threshold values are initialized in a file. In the same way this network is connected and tested comparing with the present outputs and previous experiential values. Lastly, we get the result is the form whether the network has recognized or unrecognized or false recognized the fingerprint.

3. Experimental Results and Discussion:

In this fingerprint matching system, fingerprints are taken from 20 different people. From each person 5 fingerprints of a finger (Thumb) are collected. From the fingerprint file each fingerprint is separated from its neighbors to produce a fingerprint database. After extracting the features from each fingerprint, the feature matrix is applied to the input of BackPropagation neural network for training purpose. The network spread factor is $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$ and hidden units are 9. In this experiment the learning rates are changed while the spread factors and hidden units are kept constant. During the recognition period, the error tolerance level is set to 0.001. After completing the training, the updated weights and threshold values are stored in a file, which are used in the fingerprint matching process. To verify fingerprint, new fingerprint image is taken from a person and features are

extracted to form a feature matrix. The feature matrix is then applied to the input of the BackPropagation neural network to observe whether the system recognized the fingerprint or not or show false recognition (**Table-1**).

Table – 1. Experimental Results of Off-Line Fingerprint Matching System

Learning /Matching Parameters: (i) Spread Factors, $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$, (ii) Learning Rates, $\eta_1 = \eta_2 = 0.4$ and (iii) Hidden Units, $j=9$.						
No. of person	No. of fingerprint samples from each person	Total no. of fingerprint samples	No. of recognized samples	No. of unrecognized samples	No. of false recognized samples	Accuracy of the system
20	5	100	82	10	08	82%

Learning /Matching Parameters: (i) Spread Factors, $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$, (ii) Learning Rates, $\eta_1 = \eta_2 = 0.5$ and (iii) Hidden Units, $j=9$.						
20	5	100	86	08	06	86%
Learning /Matching Parameters: (i) Spread Factors, $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$, (ii) Learning Rates, $\eta_1 = \eta_2 = 0.6$ and (iii) Hidden Units, $j=9$.						
20	5	100	88	10	02	88%
Learning /Matching Parameters: (i) Spread Factors, $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$, (ii) Learning Rates, $\eta_1 = \eta_2 = 0.7$ and (iii) Hidden Units, $j=9$.						
20	5	100	89	10	01	89%
Learning /Matching Parameters: (i) Spread Factors, $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$, (ii) Learning Rates, $\eta_1 = \eta_2 = 0.8$ and (iii) Hidden Units, $j=9$.						
20	5	100	91	07	02	91%
Learning /Matching Parameters: (i) Spread Factors, $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$, (ii) Learning Rates, $\eta_1 = \eta_2 = 0.9$ and (iii) Hidden Units, $j=9$.						
20	5	100	87	07	06	87%
Learning /Matching Parameters: (i) Spread Factors, $\kappa_1 = \kappa_2 = 0.6$, (ii) Learning Rates, $\eta_1 = \eta_2 = 1.0$ and (iii) Hidden Units, $j=9$.						
20	5	100	85	06	09	85%

$$\% \text{ of Accuracy of the system} = \frac{\text{Total No. of Recognized Fingerprint Samples}}{\text{Total No. of Fingerprint Samples}} \times 100$$

The proposed *grid mapping features* -based fingerprint matching system gives an acceptable accuracy in off-line identification system for fingerprint images with poor features. It can be concluded that the accuracy of the system can be increased by increasing the *learning rates* up to $\eta_1 = \eta_2 = 0.8$ but the accuracy of the system is decreasing when the *learning rates* rise further up to $\eta_1 = \eta_2 = 0.9$ of the BackPropagation neural network. Several factors are responsible for getting correct result through neural computing techniques. The convergence of

the solution depends heavily on initialization with random numbers and accuracy of the results depends on 1) spread factors, 2) learning rates, 3) iterations and 4) hidden units. Finally, it is concluded that the performance of recognition of fingerprint using the *grid mapping features-based* fingerprint matching system shows better effectiveness for the poor fingerprint images.

РЕЗЮМЕ

У даній статті розглядається альтернативна техніка витягу особливостей відбитка пальця з перекручених зображень. Для цих типів зображень відбиток пальця особливості можуть бути витягнуті за допомогою методу накладення сітки. У даному випадку відбиток пальця обробляється сіткою з квадратно-прямокутними осередками розміром 16×16. Якщо один осередок сітки містить більш ніж 45–55% чорних пікселів, то його числове значення розглядається як 1 інакше 0. Ці числові значення подаються на вхід нейронної мережі для навчання за допомогою алгоритму Зворотного поширення помилки. У процесі навчання значення вузлів обновляються і зберігаються в реляційній базі знань. Відповідна частина системи ідентифікує відбиток пальця за допомогою попередніх експериментальних значень, що були збережені в реляційній базі знань.

РЕЗЮМЕ

В данной статье рассматривается альтернативная техника извлечения особенностей отпечатка пальца из искаженных изображений. Для этих типов изображений отпечатка пальца особенности могут быть извлечены при помощи метода наложения сетки. В данном случае отпечаток пальца обрабатывается сеткой с квадратно-прямоугольными ячейками размером 16×16. Если одна ячейка сетки содержит больше чем 45–55% черных пикселей, то его числовое значение рассматривается как 1 иначе 0. Эти числовые значения подаются на вход нейронной сети для обучения при помощи алгоритма Обратного распространения ошибки. В процессе обучения значения узлов обновляются и сохраняются в реляционной базе знаний. Соответствующая часть системы идентифицирует отпечаток пальца при помощи предыдущих опытных значений, которые были сохранены в реляционной базе знаний.

REFERENCE

1. D.Maltoni, D. Maio, A.K. Jain, S. Prabhakar, «Handbook of Fingerprint Recognition» Springer, New York, 2003.
2. A. K. Jain, L. Hong, S. Pankanti and Ruud Bolle, «An Identity Authentication System Using Fingerprints», Proceedings of the IEEE, Vol. 85, No. 9, pp. 1365-1388, 1997.
3. L. Chung and G. Sulong, «Finger Classification Approach», Proceedings of the ISSPA, Vol. 1, pp.13-16, August, 2001.
4. R. Beale and T. Jacson, «Neural Computing: An Introduction», PP-68-75, IOP Publishing Ltd. 1990. ISBN: 0-85274-262-2.
5. D.Maio and D.Maltoni, «Direct Gray-Scale Minutiae Detection in Fingerprints», IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, Vol. 19, No. 1, pp.27-40, 1997.
6. R.Adhami and P. Meenen, «Fingerprints for security», IEEE Potentials, Vol. 20, No. 3, pp.33-38, 2001.
7. J.A.Freeman and D. M. Skapura, «Neural Networks», Addison-Wesley Longman Inc, California, pp.89-124, 1991.
8. X. Jaing and W. Y. Yau, «Fingerprint Minutiae Matching Based on the Local and Global Structures», Proceedings of the 15th International Conference on Pattern Recognition, Vol. 2, pp.1042-1045, Barcelona, Spain, September 2000.
9. S. Prabhakar, «Fingerprint Classification and Matching Using a Filterbank», Ph.D. Thesis, Michigan State University, USA, 2001.
10. A.K.M. Akhtar Hossain & S.K. Ahmed Kamal, «Fingerprint Verification System Using Minimum Distance Error Rate BackPropagation Algorithm», The Journal of Donetsk National University studies, Ukraine, PP-439-444, 1/2005, ISSN: 004.932.721.
11. Gonzalez R.C. & Woods R.E., «Digital Image Processing» Second Edition, Pearson Education-2002, PP- 541-572, ISBN:81-7808-629-8.

Надійшла до редакції 17.08.2005 р.

УДК 004.085

АРХИВНОЕ ХРАНЕНИЕ ЦИФРОВОЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

И.В. Горбов

Институт проблем регистрации информации НАН Украины, г. Киев

Введение.

Значительная часть культурного наследия человечества сохранена в виде текстов, фотографий, видео и звукозаписей. По данным ЮНЕСКО в Европе хранится более 125 млн. часов аудио и видеoinформации, куда входит 50 млн. часов звукозаписей, 25 млн. фильмов, 50 млн. часов видеозаписей. Однако 70% этой информации записано в старых форматах, которые не поддерживаются современными системами воспроизведения информации. Кроме того, около 25% всех архивных материалов находятся в таком состоянии, что при переводе записанной на них информации на цифровые носители оригинальные материалы могут быть повреждены или полностью разрушены [1].

В мире 40 млн. часов аудио и видеозаписей хранится в аналоговом виде на магнитных пленках. Большинство из них находится в опасном состоянии. Некоторые типы повреждений носителей, такие как царапины, изменение цветов, нестабильность кадров при воспроизведении фильмов, могут быть исправлены только цифровыми методами при условии преобразования записанной информации в цифровой вид [2].

Сохранение архивных данных в цифровом виде имеет ряд преимуществ:

- появляется возможность обеспечить онлайн-доступ к информации, что значительно увеличивает скорость доступа к необходимым данным;
- копирование информации происходит без каких-либо потерь записанных данных (при обычных фотографических процессах копирования потери могут составлять 10-15% [3]);
- возможность выполнять поиск документов различными методами: с помощью ключевых слов, используя традиционные каталоги, по фамилиям авторов или названиям, и т.д.
- значительное уменьшение размеров архивных хранилищ при переходе на современные цифровые носители (по данным Национального архива США замена бумажных документов компакт-дисками позволяет уменьшить размеры хранилищ в 800 раз [4]).

По данным исследований университета Беркли в 2002 году на 4-х физических носителях, таких как бумага, пленка, магнитные и оптические носители, было записано более 5,000,000 Тб информации, что почти на 70% превышает количество записанной информации за период 1999 и 2000 годов. Отметим, что 75% процентов этой информации было создано и сохранено уже в цифровом виде. К тому же, для того, чтобы распечатать на бумаге 1Тб информации необходимо переработать 50000 деревьев, а данные, хранящиеся во всех научно-исследовательских библиотеках США, занимают всего 2000 Тб [5].

Когда планируется хранить информацию в цифровом виде очень длительное время, физические носители должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Оборудование, необходимое для чтения носителя информации, должно быть доступно еще несколько лет, т.е. его следует производить в большом количестве, желательно, несколькими независимыми компаниями.
2. Оборудование, необходимое для чтения носителя информации, должно иметь интерфейс, стандартизированный для будущих компьютерных средств, и программные драйверы, необходимые для чтения из устройств, должны быть доступны для различных компьютеров и платформ операционных систем.
3. Данные, записанные на некотором компьютерном оборудовании и его операционной системе, должны читаться на различных компьютерах и платформах операционных систем [4].

В настоящее время разработано множество технологий для записи и хранения цифровой информации. Однако в последнее время для архивного хранения наиболее часто используются оптические носители данных [6]. Это объясняется следующими факторами:

- процессы записи и воспроизведения оптических носителей являются бесконтактными, позволяя, таким образом, многократно воспроизводить информацию без риска разрушения носителя;
- записанная информация физически защищена от внешних воздействий (запись через прозрачную подложку, герметизация информационного слоя), к тому же оптические носители не подвержены влиянию внешнего электромагнитного излучения;
- широкое использование рельефно-фазового представления информации позволяет осуществлять процесс воспроизведения различными методами, а не только оптическими;
- сравнительно высокие плотность и скорость записи и воспроизведения информации, которые постоянно растут (от 700 Мб на стандартном компакт диске до 30 Гб на UDO-носителе);

- осуществляется принцип наследственности (обратной совместимости), то есть сохраняется возможность проигрывания носителей предыдущих поколений на новых считывающих устройствах (компакт-диски воспроизводятся на DVD-проигрывателях), что очень важно для архивного хранения информации, когда оборудование, на котором была осуществлена запись, перестает изготавливаться, и становится недоступным.

Разработка оптических записывающих устройств началась в конце 40-х годов прошлого столетия, но конкурентоспособные устройства появились только после введения полупроводниковых лазеров в технологию оптической записи/воспроизведения информации. Для создания оптических носителей информации, устройств записи и воспроизведения предлагалось использовать большое число различных физических эффектов, но действительно широкое применение нашли только некоторые из них [7].

Семейство компакт-дисков.

Одним из наиболее распространенных типов оптических носителей является семейство компакт-дисков, куда также входят все более популярные диски DVD (Digital Versatile Disk – универсальный цифровой диск). Только в период с 1997 по 2002 год было выпущено более 17 миллиардов компакт-дисков общей емкостью 11 миллионов Тб [5]. Любой из компакт-дисков CD-ROM, CD-R или CD-RW обладает емкостью 700 Мб и имеет единый формат представления данных (ISO 9660), поэтому они могут воспроизводиться на стандартном проигрывателе компакт-дисков.

Диски DVD имеют самый высокий темп роста среди всех существующих носителей информации [5]. Если в 2001 году было выпущено 170 млн. дисков DVD-ROM и 1080 млн. дисков DVD-Video, то в 2004 уже 450 млн. и 3212 млн. соответственно [8]. Только в 2002 году было выпущено более 100 млн. плееров DVD [5]. Современные устройства воспроизведения высокоплотных дисков HD-DVD и Blu-ray в состоянии воспроизводить DVD-диски и компакт-диски, обеспечивая таким образом обратную совместимость в семействе компакт-дисков, и удовлетворяя основным требованиям, предъявляемым к носителям, предназначенным для архивного хранения цифровой информации.

Форматов DVD-дисков существует значительно больше, чем форматов компакт-дисков. Хотя диск DVD имеет такой же размер, как и компакт-диск (диаметр 12 см), эта технология предлагает значительно большую емкость: от 4,7 Гб на одном слое при использовании красного лазера с длиной волны 650 нм до 27 Гб на одном слое при использовании синего лазера с длиной волны 405 нм. Поэтому в настоящее время существует несколько стандартов DVD, предлагаемых различными производителями. Так для технологии с использованием синего лазера было предложено множество форматов, но стандартизированы только два: поддерживаемый DVD Forum стандарт HD-DVD, разработанный Toshiba и NEC, и Blu-ray от Sony, поддерживаемый практически всеми остальными. В таблице 1 приведены существующие стандарты DVD, их максимальная скорость записи и емкость [9]. Отметим, что скорость записи 1X для DVD составляет 1,38 Мбит/с, а для DVD-RAM составляет 720 Кбит/с. Хотя форматы представления данных для каждой технологии различны, большинство современных DVD проигрывателей способны воспроизводить все форматы, основанные на использовании красного лазера.

Таблица 1. DVD стандарты

Технология	Максимальная скорость записи	Емкость, Гб
Красный лазер		
DVD+R (двухслойная)	8X	8,5
DVD+R	16X	4,7
DVD+RW	8X	4,7
DVD-R	16X	4,7
DVD-R (двухслойная)	6X	8,5
DVD-RW	6X	4,7
DVD-RAM	5X	4,7
DVD-RAM (двухсторонняя)	5X	9,4
Синий лазер		
Blu-ray	3,3X (4,5 Мбит/с)	23,0...27,0
HD-DVD	3,3X (4,5 Мбит/с)	15,0

Компакт-диски CD-ROM и DVD содержат цифровую информацию в виде микроскопических пиков, отштампованных на поликарбонатной подложке, которая покрыта светоотражающим слоем. Обычно этот отражающий слой алюминиевый, хотя также используется золото или серебро. Для защиты отражающей поверхности сверху на нее наносится прозрачный лак. Также на эту поверхность наносят ин-

формационную наклейку. Так как данные впрессованы в носитель, то они не могут быть изменены или переписаны.

Наиболее уязвимой частью компакт-диска является отражающий слой. Если он повредится или разрушится, то диск станет нечитабельным. Также ожидаемый срок службы диска резко уменьшится, если через его край или из-за царапин на стороне с этикеткой воздух достигнет металлического слоя. Также свой путь через поликарбонатную подложку или защитный слой могут найти влага, кислород и агрессивные воздушные загрязнители, например, сера. Если эти вещества смогут достичь металлического слоя, то в результате химических реакций ухудшится его отражательная способность. И в лучшем случае это может вызвать большое количество неисправимых ошибок, а в худшем – диск вообще не будет проигрываться [10].

Поэтому для уменьшения вероятности разрушения отражающего металлического слоя и питов на поверхности подложки на металлический слой предлагается наносить дополнительный защитный слой, который будет защищать отражающий слой не только от механических повреждений, но и создавать дополнительную защиту от коррозии. Довольно эффективную защиту отражающего и информационного слоев от механических повреждений, в том числе при нанесении надписей и других графических изображений на поверхность компакт-диска обеспечивает защитный слой из акрилового лака, который поляризуется под действием ультрафиолетового излучения [10].

Представители компаний, разрабатывающие диски CD-R для долговременного хранения (Arogee Electronic corporation, EMTEC Magnetics и др.), предлагают наносить дополнительное защитное покрытие. Фирма EMTEC Magnetics предлагает использовать прозрачное керамическое защитное покрытие, которое вместе с обычным защитным слоем из акриловой смолы гарантирует двойную защиту записанной информации. Наличие керамического покрытия позволяет существенно увеличить сопротивление поверхности диска к различного рода царапинам [11].

Считалось, что царапины на поверхности компакт-диска, через которую происходит считывание информации, не составят особой проблемы для успешного считывания информации. Это утверждение основывалось на том, что существует помехоустойчивый код Рида-Соломона с двумя уровнями коррекции, который исправит любой дефект при считывании информации. Но данный код, как, впрочем, и все, что сотворено человеком, неидеально. Могут возникнуть ошибки при работе этого самого кода, к тому же, и царапины бывают разными. Радиальные (от центра к краю) царапины слабо влияют на читаемость информации с диска, даже если их ширина существенная. Это происходит из-за того, что слой, содержащий информацию, находится ближе к противоположной стороне прозрачной подложки диска. Таким образом, царапины на лицевой стороне настолько незначительно уменьшают фокусировку луча, что практически не искажают результаты чтения. Основной вред приносят концентрические царапины, сбивающие с дорожки следящее устройство [12].

Для защиты прозрачного слоя компания TDK предлагается использовать более надежное защитное покрытие. Новое покрытие состоит из двух слоев мелкозернистых частиц, а также содержит фтор смолы, которая препятствует оставлению следов красителями. Нижний слой защитного покрытия, состоящий из кремниевых частиц размеров 50 микрон и раствора смолы, наносится методом центрифугирования на скорости 8000 оборотов в минуту. После его высыхания наносится второй слой, состоящий из фторсодержащей смолы иного типа и восстанавливающего агента ацетофенона, который после нанесения подвергается воздействию ультрафиолетового излучения. Кремниевые частицы препятствуют появлению царапин, а фторсодержащая смола не впитывает воду [13].

Еще один способ защиты диска предложили специалисты Планетарного Общества. Они сделали малый DVD из кварцевого стекла, который был отправлен на марс на борту марсохода. Такой диск может выдерживать большие перепады температур и его срок службы превышает 500 лет [14].

По разным оценкам долговечность компакт-дисков может составлять от 30 до 50 лет. Они базируются на ускоренных тестах старения компакт-дисков при повышенной температуре (80°C) и влажности (85%). Влажность является наиболее опасным фактором. Влажность обладает гидролитическим воздействием на такие компоненты, как защитный слой компакт-диска, и коррозионным влиянием на все металлический компоненты, включая металлический отражающий слой. К тому же, высокий уровень влажности (выше 65% относительной влажности) способствует образованию плесени и грибов, которые могут затруднять считывание информации. Температура, очевидно, определяет скорость разрушающих химических реакций. Но более важно то, что она ответственна за изменение размеров, так как из-за различных коэффициентов термического и влажностного расширения появляются значительные внутренние напряжения между слоями, которые приводят к деформации материала или растрескиванию диска. Для увеличения срока хранения компакт-диска должны соблюдаться определенные климатические условия (табл. 2) [15].

Таблица 2. Рекомендованные климатические условия хранения

Фактор	Средне значение	Отклонение	
		в сутки	в год
Температура	20 °C	±1 °C	±3 °C
Влажность	40 %	±5 %	±5 %

Однократно записываемые диски.

Для архивного хранения наиболее часто используют диски с однократной записью и многократным воспроизведением – записываемый компакт-диск CD-R, который используется с 1993. В последнее время эти диски стали особенно популярны. Это связано со значительным снижением цены устройств записи на диски CD-R, и, как следствие, широкое распространение таких устройств. Только в 2004 году было выпущено 6,7 миллиардов чистых дисков [16]. Напомним, что диск CD-R имеет такой же формат представления данных и объем памяти, как и стандартный компакт-диск, поэтому он может проигрываться на стандартном проигрывателе соответствующего формата. Таким образом, этот формат является стандартизированным и общепризнанным.

Диск CD-R имеет следующую структуру. На поликарбонатную подложку с направляющей спиральной канавкой нанесен слой красителя, который покрыт отражающим металлическим или позолоченным слоем. Слой красителя хранит данные вместо питов на штампованных дисках. При записи лазерные импульсы изменяют состояние красителя из непрозрачного в прозрачное. В режиме воспроизведения лазер считывает изменения в отраженном свете как цифровой поток. Однажды записанные данные не могут быть изменены.

Особенностью конструкции информационного слоя дисков CD-R является малая адгезия между слоем красителя и отражающим металлическим слоем. Локальное нарушение контакта между этими слоями приводит к отделению металлического слоя и полной потери записанной информации. Нарушение контакта между отражающим металлическим слоем и слоем органического красителя может произойти при резких изменениях температуры, влажности, вибрациях и т.п. Кроме того, диски CD-R чувствительны к свету, под действием которого информационный слой может окраситься, что приведет к изменению уровня сигнала воспроизведения или разрушению слоя красителя. Ультрафиолет, содержащийся в солнечном свете, может ускорить этот процесс. Поэтому для долговременного хранения лучше использовать записываемые диски с фталоцианиновыми красителями, т.к. они менее чувствительны к свету, чем диски с цианиновыми красителями [10].

Сделать точный прогноз срока службы дисков CD-R (DVD-R) по результатам ускоренных тестов довольно сложно. Ускоренные тесты старения дисков DVD-R показывают, что время хранения записанной на них информации превышает 200 лет, при этом оно зависит от скорости записи [17].

Эксперименты, проведенные специалистами NIST (National Institute of Standards and Technology – Национальный институт стандартов и технологий) показывают, что срок хранения носителя CD-R при нормальных условиях хранения (температура 20°C, относительная влажность воздуха 50%) составляет 50 лет и уменьшаются с повышением температуры и относительной влажности (табл. 3) [18].

Таблица 3. Срок хранения дисков CD-R при различных климатических условиях.

Условия хранения		Срок хранения носителя, лет
Температура, °C	Относительная влажность, %	
20	50	50,01
60	85	1,52
70	85	0,75
80	55	0,47
80	85	0,39

Хотя некоторые производители довольно оптимистично настроены относительно своих дисков (компания Imation заявила, что при надлежащих условиях хранения срок службы их дисков может достигать 200 лет [12]) даже прогнозируемый срок хранения, при соответствующих условиях, для записываемых Blu-ray дисков в 100 лет будет не скоро проверен [19].

Перезаписываемые компакт-диски.

Для архивного хранения информации также могут использоваться перезаписываемые диски (CD-RW, DVD-RW). Хотя регистрирующий слой таких дисков менее чувствителен к воздействиям света и повышенной температуры, они используются реже, т.к. данные на них могут быть изменены или стерты

[10]. При расчете срока службы компакт-дисков CD-RW необходимо учитывать не только сроки существования многослойной структуры, выполненной из разнородных материалов, при изменении климатических условий и вибраций, но сроки существования зон аморфной фазы на поликристаллической пленке.

Наиболее часто в качестве регистрирующей среды перезаписываемых оптических носителей используются сплавы Te-Sb-In-Ag и Te-Sb-Ge, энергия кристаллизации которых составляет 250 – 280 кДж/моль [20]. Срок сохранения зоны аморфной фазы при температуре ниже 50 °С составляет не меньше 10 – 20 лет. Это подтверждается результатами ускоренных тестов носителей CD-RW (DVD-RW, DVD-RAM). Ускоренные тесты дисков DVD-RAM (материал регистрирующей среды $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) при температуре 328 К в течении 50 часов показали, что колебания длительности информационных сигналов (джиттер), считанных с носителя, до и после испытания составили 10 нс. Испытания при более жестких условиях – 372 К в течении 50 часов показали, что размеры записанных меток (зон аморфной фазы) во время теста не изменились. На носители CD-RW (DVD-RW, DVD-RAM) после длительного хранения может записываться информация без изменения качества сигналов воспроизведения. Качество сигналов воспроизведения ухудшается (увеличивается джиттер) при записи на носитель, на котором долгое время хранилась информация и была стерта перед повторной записью [21].

WORM-технологии.

Для архивного хранения данных все чаще используются WORM (Write-Once/Read-Many – однократная запись/многократное воспроизведение) технологии, которые довольно приличное время используются в качестве цифровых запоминающих устройств. Основное преимущество этих технологий в том, что записанная информация не может быть изменена или удалена, т.к. процесс записи является необратимыми. Емкость таких носителей достигает 30 Гбайт.

В основе технологии записи WORM-носителей лежит локальное изменение отражательной способности записываемого слоя. Существует два основных метода записи – это абляционный метод и метод фазового изменения.

В первом случае диск WORM представляет собой прозрачную подложку, через которую на регистрирующей пленке, в качестве которой используется металлическая или полупроводниковая пленка, фокусируется лазерное излучение. Вследствие локального нагрева лазерным лучом в пленке возникают микроотверстия (питы), за счет или перемещения под действием сил поверхностного натяжения расплавленного материала, или его испарения. Для регистрации информации в основном использовали пленки металлов платины или хрома, т.к. у них высокая адгезия к подложке (наиболее часто использовались стеклянные подложки) и высокое сопротивление к коррозии [2].

В качестве полупроводниковых регистрирующих пленках WORM-носителей наиболее часто использовали пленки сплавов теллура, температура плавления которых составляет 350 – 450 градусов. Таким образом, для записи информации можно использовать малогабаритные полупроводниковые лазеры. За счет того, что тонкие пленки сплавов теллура (Te-Se-Ge, Te-Se-Sb, Te-Ge-Sb-Se) обладают низкой теплопроводностью, плотность записи WORM-носителей была такой же как и на компакт-дисках CD-ROM. К тому же они не подвергаются влиянию газов H_2S , NO_2 , SO_2 , которые содержатся в загрязненной атмосфере промышленных городов. А длительный отжиг при температуре 120 – 140 °С даже привел к увеличению коэффициента отражения регистрирующего слоя на 15%, что только способствует увеличению уровня сигнала воспроизведения записанной информации. Исследования, проведенные специалистами фирмы Plasmon, показывают, что прогнозируемый срок службы WORM-носителей составляет порядка 100 лет. Также это подтверждает сравнение сигналов воспроизведения WORM-носителей, записанных в 1987 и 2000 году [22].

При создании WORM-носителей с фазовым изменением регистрирующего слоя используют пленки сплавов теллура, в которых под действием сфокусированного лазерного излучения происходит изменение коэффициента отражения за счет фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Температура фазового перехода находится в области от 200 до 400 °С. Срок хранения для таких носителей превышает 100 лет. К тому же, такой подход позволяет создавать многослойные структуры, что позволит значительно увеличить емкость WORM-носителей. А для дополнительной защиты регистрирующего слоя от коррозии такой носитель может герметизироваться защитными слоями, которые незначительно влияют на процесс записи информации.

В основу WORM-технологий положены результаты множества научных исследований, поэтому WORM-носители были и остаются лидерами среди оптических носителей по срокам надежного хранения данных. Однако наибольшая проблема, связанная с WORM-технологией – это большое число систем и форматов. Некоторые производители предлагают WORM-диски с последовательным спиральным записывающим форматом, схожим со звуковой виниловой пластинкой, другие предлагают диски с кольцеобразными дорожками как на компьютерных гибких и жестких дисках [15]. Некоторые могут использовать

оба формата. Патентованное программное обеспечения этих дисков также представляет собой проблему. В некоторых случаях не стандартизированы даже физические размеры. Такие обстоятельства требуют создания для каждого типа WORM-носителя соответствующее, в некоторых случаях, возможно, уникального оборудования, что для долговременного хранения является нежелательным [4].

Для архивного хранения информации могут быть созданы специальные оптические носители, формат представления данных у которых будет соответствовать формату стандартных компакт-дисков, при этом они будут обладать достаточной механической прочностью и высокой адгезией отражающих и светочувствительных слоев к подложке и к барьерным слоям. Опыт эксплуатации оптических носителей типа WORM со стеклянными подложками в течение десятков лет и результаты ускоренных испытаний показывают возможность хранения информации порядка 100 лет. Высокой надежностью хранения данных могут обладать оптические носители, на которых информация записана в виде микрорельефа на поверхности стеклянных (кварцевых) подложек, а информационная поверхность покрыта отражающим слоем, имеющим высокую адгезию к материалу подложки. По форматам представления данных такие носители полностью совпадают с компакт-дисками, и информация с них может воспроизводиться на стандартных проигрывателях компакт-дисков.

Проведенные нами эксперименты показали возможность получения рельефных микроструктур на подложках компакт-дисков травлением ионами аргона через окна в слое позитивного фоторезиста. На рисунке показана схема записи информации, которая осуществлялась по традиционной технологии изготовления дисков-оригиналов с использованием позитивных фоторезистов.



Нанесение фоторезиста на
стеклянную подложку



Запись информации



Селективное травление фоторезиста



Ионное травление стеклянной
подложки



Металлизация алюминием

Рис. Схема технологического процесса изготовления компакт-диска со стеклянной подложкой и металлическим отражающим слоем

Стеклянную подложку покрывали слоем позитивного фоторезиста, на который на станции лазерной записи сфокусированным излучением производится запись информации со скоростью 300 кбайт/с. После селективного травления слоя фоторезиста, в процессе которого удаляется фоторезист из облученных зон, в нем формируются окна. Сквозь них происходит ионное травление стеклянной подложки. В результате на дисках-оригиналах были получены рельефные структуры с геометрическими размерами элементов, соответствующими представлению данных на компакт-дисках.

Магнитооптические диски.

Одну из самых высоких емкостей носителей данных предлагает технология магнитооптической записи. Магнитооптические носители записывают данные, представленные в виде колебаний магнитного поля, на соответствующий носитель при помощи дополнительного магнитного поля (поля смещения) и луча лазера. Поверхность носителя покрыта магнитным материалом (пленкой), который при обычной температуре (из-за высокой коэрцитивной силы) не может быть перемагничен приложенным к нему полем смещения. При нагревании коэрцитивная сила ослабевает, и соответствующий участок перемагничивается должным образом. Считывание данных с носителя происходит только при помощи луча лазера, но уже меньшей мощности. Здесь, как правило, используется эффект Керра, заключающийся в изменении плоскости поляризации отраженного луча в зависимости от направления магнитного поля. Заметим, что у магнитооптического диска в отличие от компакт-диска обычно используются обе стороны.

Специально для профессионального архивного хранения данных фирмой Plasmon разработан магнитооптический диск UDO (ultra density optical – сверхплотный оптический). Емкость 5,25-дюймового UDO-носителя составляет 30 Гбайт, а гарантированный срок хранения данных превышает 50 лет. Наивысшая для современных оптических носителей плотность записи достигается за счет использования синих лазеров с длиной волны 405 нм. В 2006 году планируется завершить разработку UDO-носителя емкостью 60 Гбайт, а в 2008 году – 120 Гбайт. Предусмотрено, что устройства записи/воспроизведения информации для этих носителей будут удовлетворять требованиям обратной совместимости.

UDO-носители могут быть использованы в двух режимах: реверсивной записи или запись WORM. Процесс записи в режиме WORM происходит за счет изменения структуры материала регистрирующей среды на молекулярном уровне, он гарантирует невозможность изменения записанной информации на носителях UDO.

Выводы.

В последнее время наиболее часто в многоуровневых системах хранения информации для архивирования данных используются устройства для записи на носители CD и DVD (как правило, архивируются данные, которые не модифицировались более 90 дней). Особенно важная информация архивируется независимо от времени последней модификации. Для большей надежности создаются 2 – 3 архивные копии, которые размещаются на разных носителях. Считается, что такая система имеет невысокую стоимость хранения информации (используются недорогие носители CD-R, DVD-R), высокую надежность и срок хранения не менее 10 лет [23].

Для хранения больших объемов информации используются системы с автоматической сменой компакт-дисков. Такие устройства содержат сотни компакт-дисков, и их емкость составляет сотни гигабайт. В состав системы входят устройства записи на диск CD-R (DVD-R) и воспроизведения информации с компакт-диска. Один из наибольших автоматизированных архивов разработан компанией Plasmon. Его емкость составляет от 564 Гбайт до 20 Тбайт, а количество носителей DVD достигает 2175 [24].

Однако остаются проблемы создания архивов на базе оптических дисков, связанные с тем, что компакт-диски не могут гарантировать надежного долговременного хранения информации из-за недостаточной прочности поликарбоната, механических напряжений в подложках, разрушение тонкопленочных отражающих слоев, изготовленных из разнородных материалов с сильно отличающимися коэффициентами расширения. К тому же, со временем поликарбонат темнеет и теряет свои оптические свойства, а за счет диффузионных эффектов в тонкой пленке разрушается металлический слой. Последние разработки по созданию технологий защитных слоев на поверхность компакт-диска для повышения ее механической прочности, высокочистых пластмасс для подложек, высокостабильных красителей будут способствовать увеличению срока службы компакт-дисков.

Использование UDO и WORM-носителей гарантирует наибольшие сроки хранения информации, однако, оборудование для их обслуживания и сами носители поставляется всего несколькими производителями, что нежелательно при использовании носителей в архивных целях. Таким образом, среди существующих носителей (не только оптических), которые могут использоваться для архивного хранения информации, все еще нет однозначного лидера. Создание компакт-дисков на основе высокостабильных материалов может изменить сложившуюся ситуацию.

Автор выражает благодарность за помощь в поиске необходимых литературных источников д.т.н. Крючину А.А.

РЕЗЮМЕ

У статті розглянуті оптичні носії даних, що використовуються для архівного збереження цифрової інформації, проаналізовані їх переваги та недоліки. Також приведені їх передбачувані терміни служби, що ґрунтуються на

впливі температури і відносної вологості. Крім того, у статті описані методи, що дозволяють збільшити термін збереження існуючих оптичних носіїв, і пропонується новий спосіб запису у вигляді мікрорельєфної структури на поверхні скляної підложки.

SUMMARY

The optical data carriers which are applied for digital data archival storage, they advantages and disadvantages are reviewed in this article. Estimated lifetimes of these carriers based on the effects of temperature and relative humidity are considered too. In addition, approaches permitting to increase a life span of present optical carriers are described and new record mode as moth-eye on the surface of glass substrate.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Смит Б. Исследовательская деятельность Европейского союза в области культурного наследия // Тр. конф. «Информация для всех: культура и технологии информационного общества». – Москва, 1 – 5 декабря 2003 г. – С.П 1-3-1...П 1-3-18.
2. Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М., Крючина Л.И., Косско И.О. Металеві носії для довготермінового зберігання інформації. – К.: Наук. думка, 2005. – 132 с.
3. Михайлов О.А. Электронные документы в архивах. – Москва: Диалог – МГУ, 2000. – 325 с.
4. Solbakk S.A. Long-term preservation of electronic material: preliminary experiences from the Norwegian National Library // <http://www.nb.no/rapporter/preserv.html>.
5. How much information-2003? // http://www.Herald/www/research/projects/how-much-info-2003/printable_report.pdf.
6. Technical guidelines for digital cultural content creation programmes // http://www.minervaeurope.org/structure/workinggroups/servprov/documents/techguid1_0.pdf
7. Оптические диски: история, состояние, перспективы развития / Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М. и др. – К.: Наук. думка, 2004. – 174 с.
8. Jim Evans One to One Rewind // One to One. – 2003. – Issue 154. – P. 12.
9. Новое поколение DVD // Компьютеры+программы. – 2004, № 9. – С. 36-38.
10. Carl A Snape. Disc longevity // One to one. – 2004, – № 12. – P. 66
11. Мировая премьера керамического CD-R // Шоу-Мастер. – 1998. – № 4. – С. 15.
12. Яровский О. СиДишь и думаешь. // Мой компьютер. – 2004, – № 28/303. – С. 22-23.
13. CNews: Экраны мобильных и компакт-диски станут вечными. <http://www.cnews.ru/newtop/index.shtml?2004/11/03/167566>
14. The Red Rover Goes to Mars Spacecraft DVD. <http://www.plasmon.com/news/mars.htm>
15. Memory of the world. Safeguarding the Documentary Heritage. A guide to standards, recommended practices and reference literature related to the preservation of documents of all kinds// <http://www.unesco.org/webworld/mdm/administ/en/guide/guidetoc.htm>
16. Jim Evans One to One Rewind // One to One. – Apr. 2003. – Issue 154. – P. 20.
17. Okino Y., Irie M., Kubo T., Okudo M. Estimating a life expectancy of high-density recordable optical disks / Research paper on Seventh International Symposium on Optical Storage, edited by Gan F., Hou L., Proceedings of SPIE (SPIE, Bellingham, WA, 2005). Vol. 5966.
18. Byers F. Optical Discs for Archiving <http://osta.org/technology/pdf/white-papers/OSFA-12-05-04.pdf>.
19. Устинов В.А. Видеоархивы: магнитные ленты или оптические диски? // Архивные технологии. – 2004, № 8. – С.49-51.
20. Yamada N. Using GeSbTe phase change layers for rewritable DVD // Tracks. – 2000/2001. – № 3. – P.28-29.
21. Kikukawa T., Kosuda M., Yoshinari J. Data reliability deterioration of phase – change discs caused by lowering of crystallization speed of amorphous marks through a high environmental temperature storage // Jpn. J Appl. Phys. – 2002. – vol. 41, part 1. № 05A. – P. 3020-3024.
22. Plasmon news. 12 inch True Worm Media: Secure, long term preservation of digital data // <http://www.plasmon.com>.
23. Дядик А.. Храните осторожно! // CHIP. – 2001. – № 3. – С. 85-88.
24. Phase change recording in 12-inch. True WORM technology. <http://www.plasmon.com>.

Надійшла до редакції 02.11.2005 р.

КОРОТКІ ПОВІДОМЛЕННЯ

УДК 538.971

ИОНОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЕЕ ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ

Д.В. Гранкин, В.В. Стыров, В.И. Тютюнников

Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

Введение. Механизм ионолюминесценции (ИЛ) наименее изучен по отношению к другим видам люминесценции, особенно в области низких энергий ионов (десятки электрон-вольт) [1,2]. Обычные (т.е. достаточно широкозонные) люминофоры вообще не люминесцируют при столь малых энергиях ионов. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран твердый раствор $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Ag}$ ($E_g \approx 2,6$ эВ) с примесью ионов Ag^+ , играющих роль центров свечения. При возбуждении УФ светом в собственной полосе поглощения (линия 365 нм ртутного спектра) люминофор хорошо люминесцирует: фотодырки быстро захватываются ионами Ag^+ , а фотоэлектроны рекомбинируют с захваченными дырками с испусканием фотонов с $\lambda_{\text{max}} = 528$ нм. Люминофор обладает серией электронных ловушек (из данных по термостимулированной люминесценции – ТСЛ) вблизи дна зоны проводимости с глубинами E_t в интервале $0,2 \div 0,6$ эВ, на которых электроны из зоны проводимости могут захватываться, прежде чем прорекомбинируют с дырками, локализованными на центрах свечения (ионы Ag^+).

Таким образом, люминофор, находящийся под возбуждением (и вслед за ним) содержит некоторую запасенную светосумму Σ . Для наблюдения ионолюминесценции широкозонного люминофора в области низких энергий ионов мы воздействовали на предварительно фотовозбужденный люминофор, содержащий светосумму, низкоэнергетическими ионами H_2^+ . Люминесценция возникала при освобождении электронов из ловушек в результате бомбардировки люминофора и рекомбинации их с дырками на центрах свечения (ионостимулированная люминесценция – ИСЛ).

Экспериментальные результаты. Измерения выполнены на высоковакуумной установке с безмасляной откачкой ($P = 10^{-6}$ Па). Ионная пушка обеспечивала плотность ионного тока $I \geq (10^{-2} - 3)$ мкА/см² и энергию ионов H_2^+ от 0,1 до 1,6 кэВ. Люминесценция регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-84-3 через монохроматор.

На рис.1 приведена схема проведения эксперимента и его результаты (стрелки «вверх» здесь указывают моменты включения источника УФ света или ионов, а «вниз» – соответственно, моменты выключения). Вначале на образец подавался импульсный пучок ионов H_2^+ от ионной пушки при том минимальном ускоряющем напряжении, при котором уже наблюдается ИЛ (в наших опытах – около 100 В) и фиксировался ее уровень $I_{\text{ИЛ}}^{(0)}$. Затем в момент t_1 включался источник УФ света интенсивностью $\Phi_1^{(1)}$ и наблюдалось разгорание ФЛ (кривая 1). При достижении стационарного уровня интенсивности ФЛ $I_{\text{ФЛ}}^{(1)}$ вновь включался импульсный пучок ионов H_2^+ , при этом наблюдалась вспышка ИСЛ $I_{\text{ИСЛ}}^{(1)}$, превосходящая интенсивность $I_{\text{ИЛ}}^{(0)}$. После этого интенсивность возбуждения ФЛ увеличивали до уровня $\Phi_1^{(2)}$ и наблюдали разгорание ФЛ до нового стационарного состояния $I_{\text{ФЛ}}^{(2)}$ (кривая 2), по достижении которого вновь включали импульс ионов H_2^+ и наблюдали новую вспышку ИСЛ $I_{\text{ИСЛ}}^{(2)}$. Опыт продолжали при все более высоких уровнях фотовозбуждения $\Phi^{(i)}$ ($i=1,2,3,\dots$) и затем повторили его по той же схеме при энергиях ионов 150 и 200 эВ. На рис.2 показана зависимость отношения $\alpha^{(i)} = I_{\text{ИСЛ}}^{(i)} / I_{\text{ИЛ}}^{(0)}$ для разных энергий ионов от интенсивности ФЛ $I_{\text{ФЛ}}^{(i)}$ или, что то же, от запасенной в люминофоре светосуммы $\Sigma^{(i)}$ при оптическом возбуждении (по кривым ТСЛ проверялось, что зависимости $\alpha^{(i)}(I_{\text{ФЛ}}^{(i)})$ и $\Sigma^{(i)}(I_{\text{ФЛ}}^{(i)})$ идентичны, при этом при потоке света $\Phi^{(i)} \geq 10^{12}$ квант/см²с и $T = 300$ К как α , так и Σ достигают насыщения). Отсюда следует, что наблюдаемые вспышки люминесценции при бомбардировке фотовозбужденного люминофора импульсным пучком ионов H_2^+ действительно обязаны высвобождению электронов из ловушек при ионном ударе (ИСЛ). Для образцов с внутрицентровым механизмом возбуждения люминесценции ($\text{CaO}\cdot\text{Bi}$, $\text{ZnS}\cdot\text{Tm}$ и др.), реализующемся без участия ловушек, мы не наблюдали рассматриваемого вспышечного эффекта ни при каких значениях энергий ионов. Из рис.2 следует, что вклад ИСЛ в общую интенсивность люминесценции под ионным пучком резко падает с возрастанием энергии ионов, что, как пока-

зывает опыт, связано с ростом $I_{\text{ИЛ}}^{(0)}$ при увеличении энергии ионов. Максимальное значение α наблюдалось при энергии ионов 100 и 150 эВ ($\alpha = 20$). При увеличении энергии ионов в два раза α составляло лишь несколько единиц, при 400 эВ $\alpha \sim 1,4$, а при 1000 эВ $\alpha \approx 1$, т.е. рассматриваемый эффект не наблюдался. Таким образом, в области малых энергий ионов эффективность перевода связанного электрона в возбужденное состояние катастрофически падает с ростом необходимой для возбуждения энергии: E_g – в случае ИЛ не возбужденного светом люминофора и E_i – в случае ИСЛ возбужденного люминофора. Для нашей системы область низких энергий ионов лежит ниже 100 эВ.

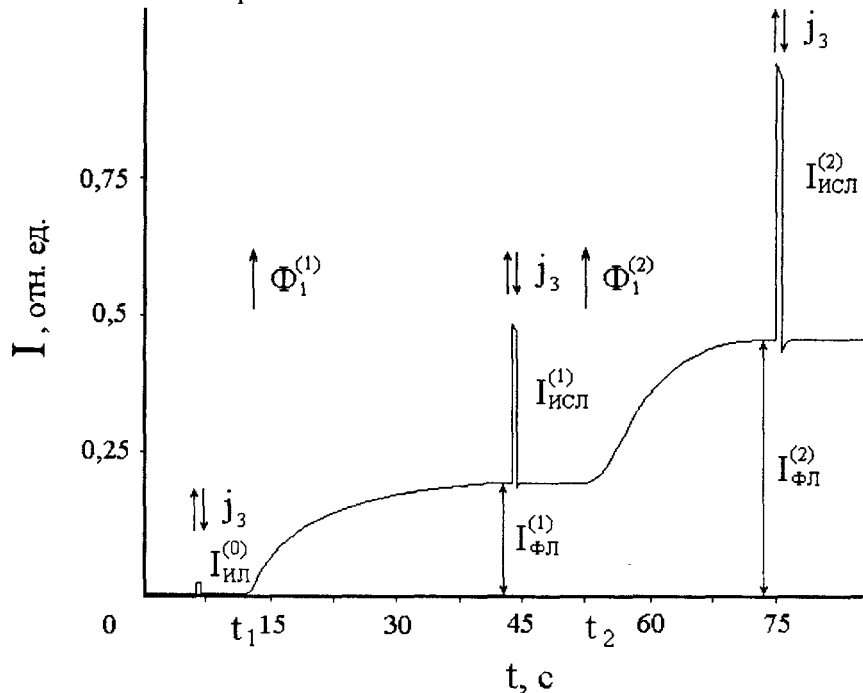


Рис. 1. Зависимость от времени интенсивности люминесценции образца при возбуждении импульсным потоком ионов H_2^+ и УФ светом (схема опыта; пояснения в тексте)

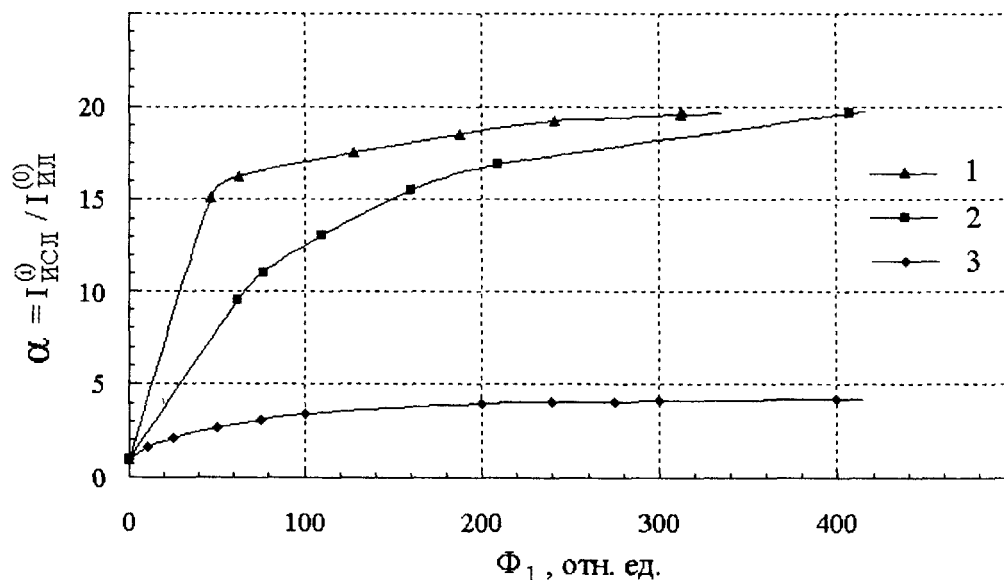


Рис. 2. Зависимости интенсивностей ИСЛ $I_{\text{ИСЛ}}^{(0)}$, отнесенных к интенсивности ИЛ $I_{\text{ИЛ}}^{(0)}$ неосвещенного образца для данной энергии ионов $E_{\text{И}^+}$, в момент включения потока ионов от потока УФ света (образец $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Ag}$). Ускоряющее напряжение $U = 100; 150; 200$ В (кривые 1-3 соответственно); $T = 300$ К; плотность ионного тока $I = 0,03$ мкА·см $^{-2}$

Обсуждение экспериментальных результатов. Оценим соотношение сечений возбуждения образца ионами H_2^+ с рождением электронно-дырочных пар (переходы зона-зона) и с выбросом электрона из ловушки в зону. Учитывая двадцатикратное и более превышение I_{ISL} над величиной $I_{ил}^{(0)}$, имеем: $20n\sigma = n_i\sigma_i$ (при одной и той же плотности потока ионов j). Здесь n – поверхностная плотность регулярных узлов решетки, т.е., в ионной модели, ионов серы S^{2-} , возбуждаемых по механизму зона-зона, σ – сечение возбуждения зона-зона, n_i – поверхностная плотность заполненных ловушек, σ_i – сечение выброса электрона из ловушки в зону при ионном ударе. В наших опытах $n_i \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (из данных по ТСЛ), $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$, откуда $\frac{\sigma_i}{\sigma} \approx \frac{20 \cdot 10^{15}}{10^{11}} \approx 10^5$, т.е. при энергии ионов 100 эВ сечение σ_i возбуждения электро- на на ловушке примерно на 5 порядков величины превышает сечение заброса электрона из валентной зоны в зону проводимости.

Представляет интерес выяснение механизма возбуждения электронов твердого тела в области столь малых энергий бомбардирующих ионов. Как известно [2], только очень быстрые заряженные частицы ($E \geq 10$ кэВ) растрачивают свою энергию при столкновении с твердым телом в неупругих столкновениях с рождением быстрых электронов, которые приводят к дальнейшей ионизации в кристалле и ионolumинесценции. Напротив, медленные ионы с энергией порядка 1 кэВ испытывают в основном упругие столкновения с атомными частицами решетки и не производят быстрых электронов (не возбуждают ИЛ). Передаваемая при этом атомам решетки доля энергии оценивается как $\frac{\Delta E}{E} = \frac{4mM}{(m+M)^2}$ [2], что ведет к смещению атомов из узлов решетки и к

постепенному разрушению люминофора вследствие образования точечных дефектов. Естественно предположить, что при достаточно малых энергиях ионов передаваемая энергия недостаточна для выбивания атома из узла и единственным результатом соударения падающего иона с атомом в узле решетки будет колебательное возбуждение последнего. Ранее в ряде работ [3-5] нами рассматривалась передача энергии электронам твердого тела от колебательно-возбужденных молекулярных частиц (например, молекул H_2^* , или, в более общем случае, молекул AB^*) с большими колебательными числами v , которые мы приготавливали на поверхности, проводя на ней гетерогенную химическую реакцию: $H + HL \rightarrow H_2^*L \rightarrow H_2L^* \rightarrow H_2L + h\nu$ (здесь L – символ кристаллической решетки, HL и H_2L – адсорбированные состояния атома водорода и молекулы H_2 , соответственно L^* – электронно-возбужденное состояние кристалла. При этом наблюдалась люминесценция или неравновесная электропроводимость кристалла, иногда с весьма высокой эффективностью. На образцах с малой работой выхода, кроме люминесценции возникала эмиссия электронов [6, 7]. При определенных условиях результатом химической реакции была эмиссия кристаллообразующих [6] или преадсорбированных частиц [8]. Это свидетельствует об эффективном колебательно-электронном (и колебательно-колебательном) обмене в области «химических» энергий (несколько эВ). Эта эффективность резко зависела, как и в случае возбуждения ИЛ медленными ионами, от величины передаваемой энергии. Так для изучаемого в этой работе люминофора эффективность освобождения электронов из ловушек в вышеприведенной химической реакции примерно на 5 порядков величины превышала вероятность возбуждения зона-зона [9].

В зависимости от электронной структуры центра твердого тела и образующейся молекулы (а также характера потенциальных кривых взаимодействия «частица газа – центр твердого тела») возможны различные механизмы образования электронно-возбужденного состояния кристалла L^* : неадиабатические (реже адиабатические) переходы в образующейся квазимолекуле (адчастица – центр твердого тела) в электронно-возбужденное состояние, многоквантовые (вследствие ангармонизма колебаний при больших v) колебательно-электронные переходы благодаря диполь-дипольному или квадруполь-дипольному взаимодействию в системе «колеблющаяся адчастица – центр твердого тела» [10]. При этом как теория [10], так и эксперимент [9] свидетельствуют, что эффективность колебательно-электронного обмена резко зависит от величины передаваемой при обмене энергии.

Мы полагаем, что с подобных же квазимолекулярных позиций можно рассматривать процесс рождения электронно-возбужденного состояния центра свечения твердого тела (понимаемого как легирующий ион вместе с его ближайшим окружением) при его сильном колебательном возбуждении ионным ударом. Конкретный механизм образования электронного возбуждения (неадиабатический или адиабатический переходы, многоквантовый колебательно-электронный переход и т.п.) специфичен для каждого типа центров и должен устанавливаться в каждом конкретном случае. Отсюда следует вывод, что при достаточно низких энергиях ионов, как и при достаточно больших, их взаимодействие с поверхностью носит неупругий характер и связано с колебательно-электронными переходами в кристалле. Это дает новый подход к проблеме ИЛ при низких энергиях. При этом область «низких энергий ионов» и область «химических» энергий как бы смыкаются в отношении механизмов энергообмена с твердым телом. Выше

1000 эВ в исследуемой системе начинает превалировать другой (по-видимому, кинетический) механизм возбуждения. Заметим, что рассматриваемые в настоящей работе энергии ионов водорода (порядка 100 эВ) весьма актуальны для первой стенки реакторов термоядерного синтеза.

Любопытно, что колебательно-электронные переходы в дискретный или сплошной спектр могут отвечать за некоторые виды механолюминесценции и электронной механоэмиссии, а также некоторые типы экзоелектронной эмиссии (см. [11] и ссылки там). Неравновесное колебательное движение атомов в узлах решетки рождается в этом случае при механических воздействиях на кристалл.

Таким образом, колебательно-электронные взаимодействия в области низкоэнергетических возбуждений «тяжелой» подсистемы кристалла (ниже порога «диссоциации» решетки) носят фундаментальный характер и позволяют с единых позиций описать казавшиеся разнородными люминесцентные и эмиссионные явления из разных отделов физики твердого тела.

РЕЗЮМЕ

Виявлено ефект високоефективної стимуляції люмінесценції збудженого УФ світлом люмінофора ($\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Ag}$) під час бомбардування іонами H_2^+ в області низьких енергій іонів (10^2 еВ) (іоностимульована люмінесценція). Ефект полягає в інтенсивному сполоху люмінесценції, яка перевищує за величиною більш ніж на порядок інтенсивність стаціонарної іонолюмінесценції при тій самій енергії іонів¹⁾. Величина ефекту швидко падає з ростом енергії іонів. Запропоновано механізм явища.

¹⁾ Ефект може бути використаний, як основа оптичного метода зчитування променем іонів інформації, яку було записано у кристал, у тому числі дозиметричної.

SUMMARY

It was observed the phenomenon of high-efficiency stimulation of luminescence of excited by UV light luminophore ($\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Ag}$) under H_2^+ ions bombardment at the low-energies range of ions (10^2 eV) (ion-stimulated luminescence). This phenomenon consists in intensive increasing of luminescence, which by order of magnitude greater than intensity of a stationary ionoluminescence at the same energy of ions¹⁾. The value of this phenomenon quickly decreasing with increase of ions energy. It was proposed the mechanism of phenomenon.

¹⁾ The phenomenon can be assumed as a basis of optical method for the reading-out of information (including dosimetric), which was recorded in crystal, by ion beam.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ghose D., Hippler R. Ionoluminescence. In Luminescence of Solids. Plenum Press. New York and London, edited by D.R. Vij. 1998. – P.189-220.
2. Аброян И.А., Еремеев М.А., Петров Н.Н. // УФН. 1967. – № 92. – С. 105.
3. Кабанский А.Е., Стыров В.В. // ЖЭТФ. – 1979. – Т. 76. – С. 1803.
4. Гранкин В.П., Стыров В.В. // Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 31. – С. 403.
5. Горбачев А.Ф., Стыров В.В., Толмачев В.М., Тюрин Ю.И. // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 91. – С. 172.
6. Стыров В.В. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т. 15. – С. 242.
7. Гранкин В.П., Савинков Н.А., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // ЖЭТФ. – 1990. – Т. 98. – С. 226.
8. Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // ЖЭТФ. – 2002. – Т. 121. – С. 274.
9. Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K. // Chem. Phys. Letters. – 2000. – № 328. – P. 10.
10. Тюрин Ю.И. // Поверхность. 1986. – № 9. – С. 115.
11. Стыров В.В. // Известия вузов. Физика. – 1981. – № 3. – С. 97.

Надійшла до редакції 07.11.2005 р.

УДК 620.194.620.193.

МЕХАНІЗМ ПРОТИКОРОЗИЙНОЇ ДІЇ N-, O-, S-ВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК В КИСЛИХ, НЕЙТРАЛЬНИХ ТА ЛУЖНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

О.Л. Гуменюк, О.І.Сиза, О.М. Красовський,
Чернігівський державний технологічний університет

Вступ

Результати дослідження протикорозійної активності N-, O-, S-вмісних гетероциклічних сполук (ГТЦ) в кислих, нейтральних та лужних середовищах, наведені в роботах [1 – 4], дали змогу виявити найбільш ефективні речовини для захисту сталі від корозії в агресивних середовищах із різним значенням *pH*. Серед них, з практичної точки зору, заслуговують на увагу похідні 2-меркаптобензімідазолу (МБІ), які відрізняються доступністю сировини для їх одержання та простотою синтезу. Так, на основі проведених досліджень, був створений новий інгібітор К-МБІ [5] для протикорозійного захисту сталі в кислих, лужних та нейтральних середовищах. Тому метою подальших досліджень було з'ясування механізму дії даного інгібітору в агресивних середовищах із різним значенням *pH*. Літературні відомості [6 – 14] дозволяють зробити висновки про закономірності і механізм інгібувочої дії N-, O-, S-вмісних ГТЦ в кислому середовищі, але відсутні дані щодо нейтрального та лужного середовищ.

Мета роботи полягає у з'ясуванні механізму дії похідних МБІ в кислих, нейтральних та лужних середовищах.

Результати роботи та їх обговорення

Похідна 2-меркаптобензімідазолу – 3-(1H-Бензімідазол-2-іл сульфанілметил)-5,6,7,8-тетрагідро-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]піридин (МБІ) була синтезована за схемою:

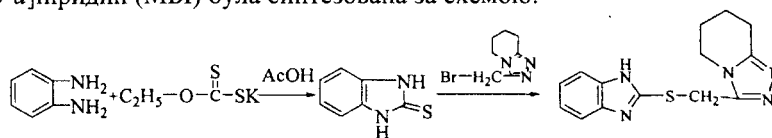


Рис. 1. Схема синтезу МБІ

За допомогою комп'ютерної програми РМ 3 була проведена оптимізація геометрії структурної формули та зроблені квантово-хімічні розрахунки параметрів молекули МБІ (рис.2). Як видно на рис. 2, молекула МБІ має розгалужену структуру, яка збільшує її вкриваючу здатність, що відіграє важливу роль при екрануванні поверхні металу. Наявність сильних реакційних центрів із зосередженою на них електронною густиною сприяє хемосорбції речовини і блокуванню поверхні металу за рахунок утворення комплексних сполук.

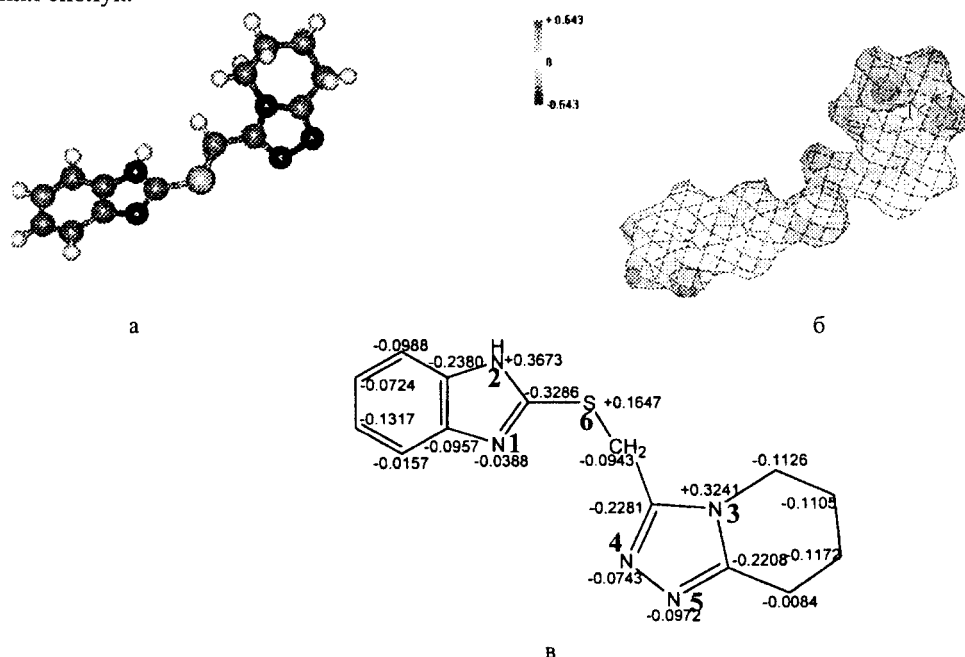


Рис. 2. Оптимізована геометрія структурної формули молекули МБІ (а) та її поверхня в тривимірному зображенні (б), розподіл зарядів на реакційних центрах (в)

Для встановлення механізму захисної дії похідних МБІ та їхніх композицій із регіональним виробничим відходом К (ϵ -капролактam) використовувались методи оже-спектроскопії для систем А-В-С (А – метал; В – ГТЦ, ГТЦ + К; С – агресивне середовище).

За диференціальними оже-електронними спектрами (рис. 1 – 4) та за допомогою стандартних програм розрахунку кількісного аналізу, визначено вміст елементів в поверхневому шарі сталі 20 після витримки протягом 30 год в агресивному середовищі: 1 – 0,1 М HCl ; 2 – 0,1 М HCl + МБІ; 3 – 0,1 М HCl + К-МБІ; 4 – 3% $NaCl$; 5 – 3% $NaCl$ + МБІ; 6 – 3% $NaCl$ + К-МБІ; 7 – 0,1М $NaOH$; 8 – 0,1 М $NaOH$ + К-МБІ. Вакуум – $5 \cdot 10^{-7}$ Па; струм пучка електронів – 10^{-9} А, енергія електронів 10 кеВ. За швидкістю проникнення електронів (0,5 нм/хв) визначено товщину захисної плівки на поверхні сталі, яка становила 45 – 50 нм.

Аналіз вмісту елементів в поверхневому шарі зразків, витриманих у кислому середовищі (рис. 3; рис. 4.а, табл. 1) свідчить про те, що в інгібованих розчинах спостерігається зменшення кількості Fe на глибині 2 нм в 1,4 (МБІ) та 1,65 (К-МБІ) разів та зростання кількості Карбону (C) відповідно в 1,06 та 1,66 раз, зменшення Хлору (Cl), Оксигену (O) в порівнянні зі зразком 1. Все це може бути доказом наявності комплексних захисних плівок, які перешкоджають виходу атомів (йонів) Fe на поверхню [10 – 17].

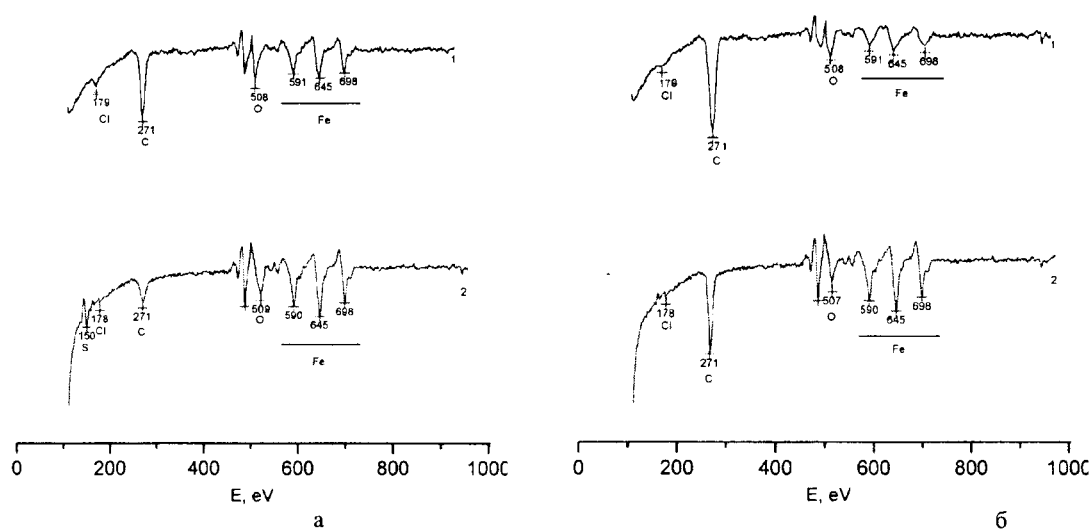


Рис. 3. Диференційовані оже-електронні спектри сталі 20 на глибині виходу електрона 2 нм (1) та 45 нм (2) після витримки в 0,1 М HCl
а) без інгібітору; б) з добавкою МБІ

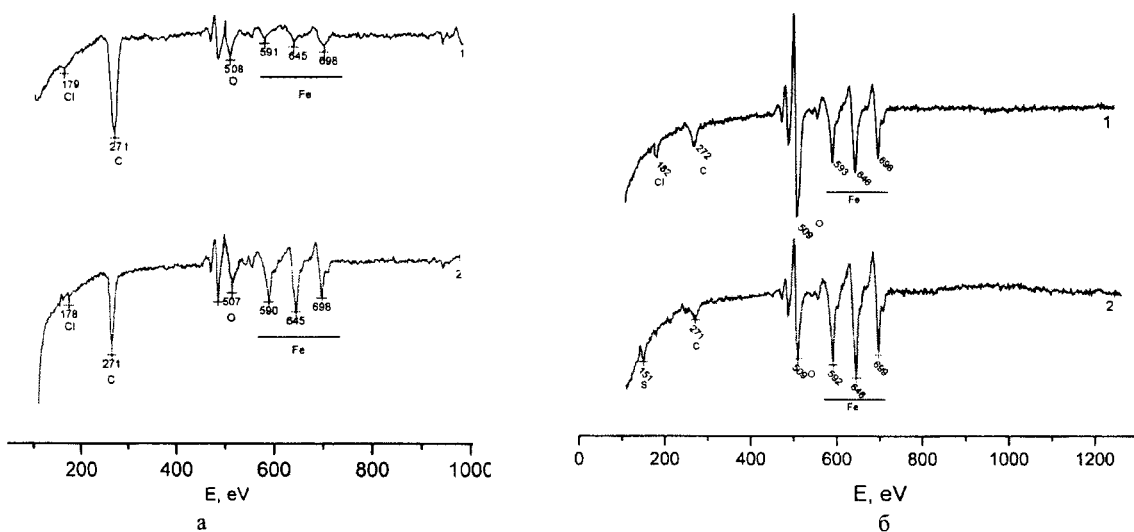


Рис. 4. Диференційовані оже-електронні спектри сталі 20 на глибині виходу електрона 2 нм (1) та 45 нм (2) після витримки в розчинах з добавкою К-МБІ
а) в 0,1 М HCl ; б) в 3% $NaCl$

Таблиця 1. Вміст елементів у поверхневому шарі зразків зі сталі 20 після витримки в агресивних середовищах за даними оже-спектроскопії

№ зразка	Інгібітор/глибина проникнення	Вміст елементів (ат. %)					
		Fe	O	C	Cl	S	Na
		0,1 M HCl					
1	без добавок						
	2 нм	8,96	15,1	64,2	0,50	0,00	0,00
	45 нм	33,8	20,9	31,3	0,7	0,5	0,00
2	МБІ						
	2 нм	6,4	11,2	68,3	0,3	0,00	0,00
	45 нм	30,2	16,1	40,2	0,2	0,00	0,00
3	К-МБІ						
	2 нм	5,4	9,3	79,6	0,1	0,00	0,00
	45 нм	38,2	18,2	38,4	0,0	0,00	0,00
		3% NaCl					
4	без добавок						
	2 нм	62,6	26,4	14,5	36,7	6,2	1,5
	45 нм	56,7	33,1	12,2	66,1	0,7	6,9
5	МБІ						
	2 нм	48,9	32,4	27,2	3,6	0,00	0,00
	45 нм	51,2	30,8	14,6	0,2	0,6	0,00
6	К-МБІ						
	2 нм	44,2	36,2	29,4	1,1	0,00	0,00
	45 нм	52,4	32,8	14,8	0,0	0,6	0,00
		0,1 NaOH					
7	без добавок						
	2 нм	2,2	13,9	4,4	0,00	0,00	0,00
	45 нм	20,7	6,7	0,8	0,00	0,00	0,00
8	К-МБІ						
	2 нм	1,6	7,4	15,6	0,00	0,00	0,00
	45 нм	20,8	5,3	1,2	0,00	0,00	0,00

При захисті сталі в нейтральних середовищах велике значення надається оксидній плівці на поверхні металу, яка і захищає його від подальшої корозії. В середовищі 3% NaCl йони-активатори Cl^- перешкоджають утворенню оксидної плівки, полегшують перехід йонів металу в розчин за рахунок утворення з ними розчинних сполук.

Відомо [18], що йони Cl^- при певному значенні потенціалу, адсорбуються в місцях, де є дефекти в структурі оксидної плівки і замість пасивуючого оксиду утворюється галогенід, який має високу розчинність. Корозію у нейтральному хлоридному середовищі можна подавити за допомогою речовин або аніонів, здатних запобігати адсорбції галогенід-йонів чи витіснити їх з поверхні металу. Переважна роль у гальмуванні корозії в даних умовах належить адсорбційному механізму, збільшення його частки корелює зі зростанням величини дипольного моменту молекул ($\mu_{MBI} = 9,961$) [19]. Певний вклад вносить і внутрішньомолекулярний синергізм молекул досліджуваних речовин, що містять аміно- і тіогрупи. Аміногрупа, як відомо [19], поводить себе, як катіон, утримуючись на поверхні за рахунок кулонівських сил і сил Ван-дер-Ваальса (фізична адсорбція і специфічна адсорбція 1-го роду). Тіогрупа поводить себе як аніон, утримуючись на поверхні за рахунок хемосорбції, якій відповідно сприяє високий заряд на атомі $S^{(6)}$ (рис. 4). Дані оже-спектрометрії (рис. 4.б, рис. 5, табл. 1) свідчать про значне зменшення Cl в поверхневому шарі зразків, витриманих у інгібованих середовищах 3% NaCl. При використанні МБІ та К-МБІ кількість Cl на глибині 2 нм знижується відповідно у 10,2 і 30,6 рази; вміст Fe зменшується відповідно у 1,28 та 1,42 рази; в той же час вміст Оксигену значно зростає, що вказує на збагачення поверхні O -вмісними сполуками. Це дає підстави зробити висновок про те, що застосування інгібіторів та захисних композицій в розчині 3% NaCl сприяє утворенню захисної оксидної плівки, зменшуючи кількість активатора корозії – йонів Cl^- . Збільшення кількості Карбону свідчить про присутність в поверхневому шарі і комплексних сполук.

Дані вмісту елементів, отримані для зразків, витриманих у лужному середовищі (рис. 6), свідчать про зменшення кількості Fe в 1,37 раз, Оксигену в 1,87 раз а також зростання вмісту Карбону в 3,5 разів у зразку 8 в порівнянні із зразком 7. Це дає змогу висунути гіпотезу, що ефект дії захисної композиції зводиться до утворення комплексних сполук на поверхні металу, які перешкоджають реакції кисневої депольаризації, а також процесу переходу металу в розчин.

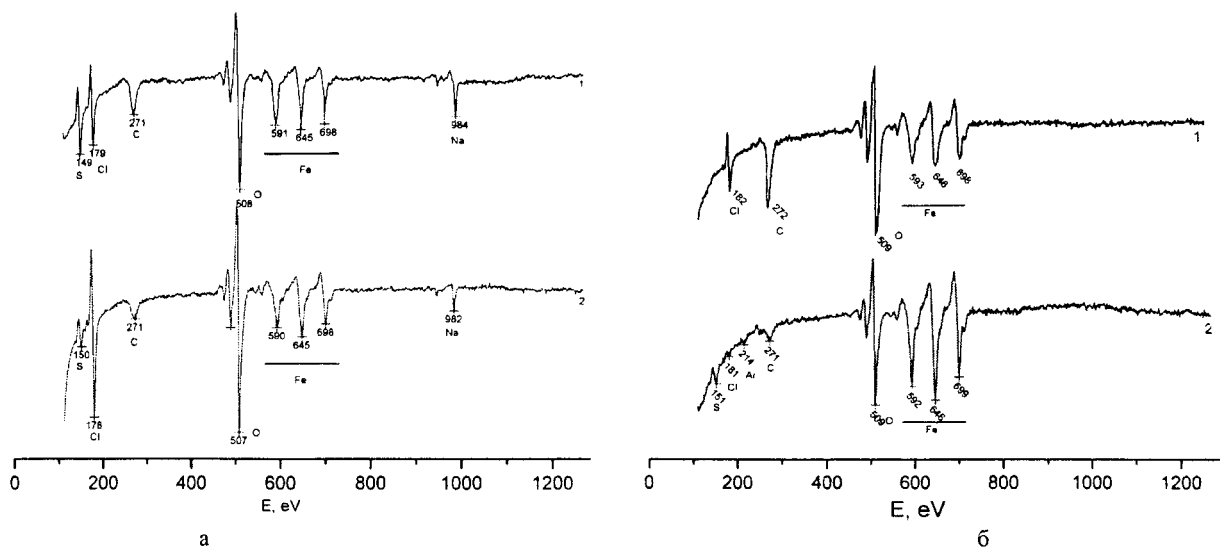


Рис. 5. Диференційовані оже-електронні спектри сталі 20 на глибині виходу електрона 2 нм (1) та 45 нм (2) після витримки в 3 % NaCl а) без інгібітору; б) з добавкою МБІ

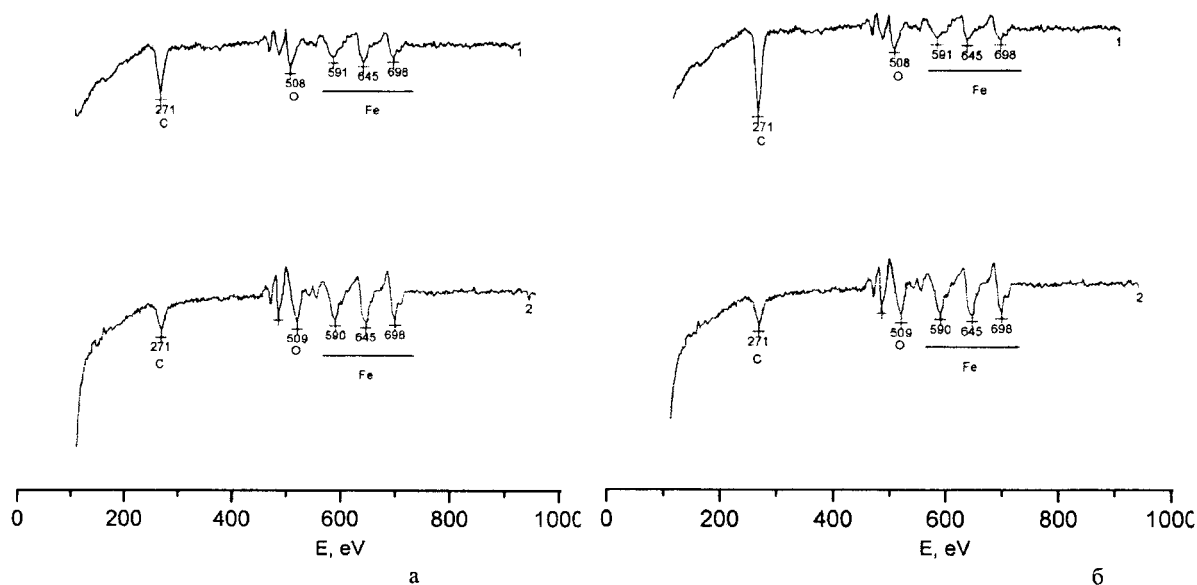


Рис. 6. Диференційовані оже-електронні спектри сталі 20 на глибині виходу електрона 2 нм (1) та 45 нм (2) після витримки в 0,1 М NaOH а) без інгібітору; б) з добавкою К-МБІ

Висновки

На основі результатів аналізу оже-спектроскопічних досліджень встановлено механізм дії похідних 2-меркаптобензимидазолу на сталі 20 в середовищах із різним значенням pH :

- в кислому середовищі захисна дія похідних 2-МБІ пов'язана з утворенням комплексних сполук на поверхні сталі, з фізичною адсорбцією інгібіторів і створенням позитивного ψ_1 -потенціалу, що забезпечує додатковий внесок в загальний ефект гальмування;
- в нейтральному середовищі (3% натрій хлорид) – захисний ефект полягає у витісненні аніонів активаторів із поверхні металу, що забезпечує утворення рівномірної оксидної плівки;
- в лужному середовищі – захисна дія пояснюється як екрануючим, так і блокувальним механізмами гальмування корозії.

РЕЗЮМЕ

На основе анализа оже-спектроскопических исследований выяснен механизм противокоррозионного действия N-, O-, S-содержащих гетероциклических соединений (производных 2-меркаптобензимидазола) и композиций на

их основе в кислых, нейтральных и щелочных средах. Так, в кислых средах защитное действие связано с образованием комплексных соединений и с физической адсорбцией веществ на поверхности металла; в нейтральной среде (3% NaCl) – с вытеснением анионов активаторов из поверхности стали, что обеспечивает образование равномерной оксидной пленки; в щелочной среде – как с физической адсорбцией, так и с хемосорбцией ингибиторов

SUMMARY

On the basis of the analysis of OGE-spectroscopy's tests the mechanism of anticorrosion action N-, O-, S-containing heterocyclic compounds (2-mercaptobenzoimidazol derivatives) and compositions on their basis in acidic, neutral and alkaline media is found out. So, in acidic media protective action are due to the formation of metalchelate protective films and to physics adsorption of the substances at the metal surface; in neutral media (3 % NaCl) – with replacement of activator anions from the steel surface, which provides the formation of oxide protective films; in alkaline media – as to physics adsorption so to chemisorption of the inhibitors.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вплив похідних 2-феніламінотіазолу на протикорозійну стійкість сталі 20 / О. Сиза, О. Гуменюк, О. Савченко, В. Челяб'єва, С. Гащенко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – Спец. випуск № 4. – С.795 – 800.
2. Сиза О.І., Гуменюк О.Л., Чумакова Л.Ю. Влияние агрессивности среды на противокоррозионную эффективность производных 2-тиохинозолин-4-она // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 1–7.
3. Гуменюк О.Л., Сиза О.І., Чумакова Л.Ю., Кирюшко В.І. Ефективність похідних 2-тіохіназолін-4-она в протикорозійному захисті сталі в агресивних середовищах // Екотехнології и ресурсосбережения. – 2005. – № 2. – С. 18 – 22.
4. Сиза О.І., Гуменюк О.Л., Чумакова Л.Ю. Вплив рН розчинів на корозію сталі в присутності похідних 2-тіохіназолін-4-она // Львівські хімічні читання-2003. – Львів: ЛНУ. – Ф 39 с.
5. Сиза О.І., Гуменюк О.Л. Патент на корисну модель № u 2005 02008. Заявл. 04.03.2005. Опубл. 15.09.2005, Бюл. № 9,2005.
6. Антропов Л.И. Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии // Защита металлов, - 1977. - Т. 13, вып. 4, - с. 387 –399.
7. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита металлов. - М.: ВИНТИ, -1973. - Т. 2. - с. 27 – 112.
8. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. - Л.: Химия, 1986. - 142 с.
9. Фокин А.В., Поспелов М.В., Левачев А.Н. Механизм действия органических ингибиторов и влияние строения ингибиторов на их защитные свойства. // Итоги науки и техники. Сер.: Коррозия и защита от коррозии. – 1984. – Т. 10. – с. 3 – 77.
10. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами // Итоги науки и техники. Сер.: Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, - 1989. – Т. 15. – с. 132 – 185.
11. Противокоррозионная активность некоторых производных 2-меркаптобензимидазола / В.Г. Старчак, А.Н. Красовский, Л.Д. Косухина и др. // Защита металлов, - 1994. – Т. 30, № 4. – с.405 – 409.
12. Влияние строения 2-тиохинозолин-4-она на их ингибирующую активность /О.И. Сиза, Л.Д. Косухина, Л.Ю. Чумакова, А.Н. Красовский // Защита металлов. - 1999. - Т. 35, № 2. - С. 196-199.
13. Сиза О.І. Розробка наукових принципів створення інгібуючих синергічних композицій та модифікованих ними епоксидних покриттів для захисту сталі від корозії: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Львів, 2001. – 39 с.
14. Ингибирующая активность моно-, би- и трициклических производных имидазола / В.Г. Старчак, Н.А. Кузина, Б.А. Прийменко и др. // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 5. – С. 769 – 773.
15. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. - Ростов-на-Дону: изд. РГУ, 1978. - 184 с.
16. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
17. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991. 360 с.
18. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. - М.: Химия, -1977. - 352 с.
19. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техника, 1981. – 183 с.

Надійшла до редакції 07.11.2005 р.

УДК 539.3

ПОЛИНОМИАЛЬНАЯ ФОРМА УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СКОРОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОУПРУГИХ ВОЛН В ОРТОТРОПНОМ ПЬЕЗОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ.

А.В.Бай, В.А.Шлак

Известно, что классическое уравнение для поверхностных упругих волн Рэлея в изотропном полупространстве помимо трансцендентной формы может быть преобразовано в форму полиномиального алгебраического уравнения четвертой степени [1], что облегчает его численный анализ. При усложнении моделей распространения поверхностных волн в деформируемом полупространстве с учетом механической анизотропии материалов и сопряженных физических полей, получаемые трансцендентные дисперсионные уравнения становятся все более сложными для численного анализа, а зависимости их корней от физико-механических параметров характеризуются нарастающей неустойчивостью [2, 3]. В работе [4] был предложен способ перехода от трансцендентной формы дисперсионного уравнения для скоростей поверхностных волн с произвольным направлением распространения в ограниченном одной из поверхностей упругой симметрии прямолинейно - ортотропном полупространстве к полиномиальной алгебраической форме.

В данной статье методика использования аналогичных преобразований, основывающихся на теории симметрических многочленов, распространена на качественно более сложный вариант задачи об определении скоростей связанных электроупругих поверхностных волн вдоль границы пьезокристаллического полупространства класса 222 орторомбической системы.

Постановка и построение решения задачи. Рассматривается пьезокристаллическое полупространство из ортотропного пьезоактивного кристалла класса 222, занимающее в прямоугольных декартовых координатах область $x_3 \leq 0$. Граничная поверхность полупространства $x_3 = 0$ по предположению свободна от механических напряжений и имеет тонкое безинерционное электродное покрытие, т.е. на ней для компонент тензора σ_{ij} и потенциала квазистатического электрического поля φ выполняются граничные условия

$$\sigma_{3j}|_{x_3=\pm h} = 0, \quad \varphi|_{x_3=\pm h} = 0. \quad (1)$$

Процессы распространения связанных электроупругих волн в рассматриваемой пьезоактивной среде описываются тензорными уравнениями движения

$$\begin{cases} c_{ijkl}^E U_{i,jl} + e_{mkl} \varphi_{,ml} = \rho \ddot{U}_k, \\ 4\pi e_{nij} U_{i,jn} - \epsilon_{mn}^S \varphi_{,mn} = 0 \quad (i, j, k, l, m, n = \overline{1, 6}) \end{cases} \quad (2)$$

в которых U_j - компоненты вектора динамических упругих перемещений; c_{ijkl}^E - модули упругости монокристалла, измеренные при постоянном электрическом поле; e_{mkl} - пьезоэлектрические постоянные; ϵ_{mn}^S - диэлектрические проницаемости, измеренные при постоянных механических деформациях. Тензорная форма соотношений связи компонент тензора механических напряжений σ_{ij} и вектора индукции электрического поля D_i с характеристиками U_j и φ имеет вид [2, 5]

$$\begin{aligned} \sigma_{kl} &= \frac{1}{2} c_{ijkl}^E (U_{j,i} + U_{i,j}) + e_{mkl} \varphi_{,m}, \\ D_n &= -\epsilon_{mn}^S \varphi_{,m} + 2\pi e_{nij} (U_{j,i} + U_{i,j}). \end{aligned} \quad (3)$$

На основании соотношений (1) – (3) ставится задача о существовании и определении фазовых скоростей связанных электроупругих поверхностных волн, распространяющихся вдоль произвольного направления на граничной плоскости $x_3 = 0$ рассматриваемого полупространства.

Получение классической трансцендентной формы дисперсионного уравнения. Для компонент вектора волновых перемещений и потенциала квазистатического электрического поля в трехпарциальной гармонической электроупругой поверхностной волне, распространяющейся вдоль направления, характеризующегося вектором $\vec{n} = (n_1, n_2)$ в плоскости $x_3 = 0$, вводятся представления

$$\begin{aligned} U_j &= f_j(x_3) \exp(i(k(n_1 x_1 + n_2 x_2) - \omega t)) \quad (j = \overline{1, 3}), \\ \varphi &= f_4(x_3) \exp(i(k(n_1 x_1 + n_2 x_2) - \omega t)). \end{aligned} \quad (4)$$

Подстановка этих представлений в уравнения (2) приводит к системе четырех обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами относительно амплитудных функций $f_j(x_3)$ ($j = \overline{1, 4}$), характеристическое уравнение которой представимо в виде

$$a_4 \lambda^8 + a_3 \lambda^6 + a_2 \lambda^4 + a_1 \lambda^2 + a_0 = 0. \quad (5)$$

Описывающее поверхностную волну решение этой системы со свойствами

$$f_j(x_3) \rightarrow 0 \text{ при } x_3 \rightarrow -\infty \quad (6)$$

может быть представлено в виде

$$f_j(x_3) = \sum_{i=1}^4 [g_{ij} A_i \exp(\lambda_i x_3)], \quad (7)$$

где A_i - произвольные постоянные; λ_i - подмножество корней $\pm \lambda_i$ уравнения (5), обладающих свойством $\operatorname{Re} \lambda_i \geq 0$; g_{ij} - компоненты собственных векторов $\vec{g}_i$ расширенной матрицы Кристоффеля для среды рассматриваемого класса, соответствующих значениям λ_i .

Использование представлений (4), (7) в граничных условиях (1) приводит к системе однородных алгебраических уравнений относительно A_i , а искомая дисперсионная функция для исследуемых волн в классической трансцендентной форме является определителем матрицы $\|s_{ij}\|$ указанной однородной системы с элементами, имеющими структуру

$$\begin{aligned} s_{1i} &= \lambda_i^6 + \beta_{12} \lambda_i^4 + \beta_{14} \lambda_i^2 + \beta_{16}, & s_{2i} &= \lambda_i^6 + \beta_{22} \lambda_i^4 + \beta_{24} \lambda_i^2 + \beta_{26}, \\ s_{3i} &= \lambda_i (\lambda_i^6 + \beta_{32} \lambda_i^4 + \beta_{34} \lambda_i^2 + \beta_{36}), & s_{4i} &= \lambda_i^4 + \beta_{42} \lambda_i^2 + \beta_{44} \quad (i = \overline{1, 4}), \end{aligned} \quad (8)$$

где β_{mn} - функциональные коэффициенты, не зависящие от λ_i .

Дисперсионное уравнение

$$\det \|s_{ij}\| = 0 \quad (9)$$

является чрезвычайно громоздким и включает в себя в явном виде корни λ_i битетраэдрического характеристического уравнения (5). Численный анализ такого уравнения достаточно сложен ввиду отмеченной во многих работах [2, 3] высокой степени неустойчивости значений дисперсионной функции по отношению к погрешности вычислений.

Полиномиальная форма дисперсионного уравнения. Дисперсионное уравнение (9) путем специальных преобразований при заданном волновом числе k поверхностной волны может быть представлено в виде многочлена относительно круговой частоты ω с коэффициентами, не содержащими корни λ_i характеристического уравнения (5).

Введем в рассмотрение симметрические многочлены [6], образованные из величин k и λ_i^2

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4, & \sigma_2 &= \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_3 \lambda_2 + \lambda_4 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_4 + \lambda_3 \lambda_4, \\ \sigma_3 &= \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_4 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_4 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \lambda_4, & \sigma_4 &= \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}\Sigma_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + \lambda_4^2, \quad \Sigma_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \lambda_2^2 + \lambda_4^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_4^2 + \lambda_3^2 \lambda_4^2, \\ \Sigma_3 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_4^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_4^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_4^2, \quad \Sigma_4 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \lambda_4^2.\end{aligned}\quad (11)$$

Симметрические многочлены Σ_i с учетом соотношений Виета выражаются через коэффициенты a_i характеристического уравнения (5)

$$\Sigma_1 = -a_3, \quad \Sigma_2 = a_2, \quad \Sigma_3 = -a_1, \quad \Sigma_4 = a_0, \quad (12)$$

а симметрические многочлены $\sigma_1, \sigma_3, \sigma_4$ с использованием соотношений

$$\sigma_1^2 = 2\sigma_2 + \Sigma_1, \quad \sigma_2^2 = 2\sigma_1\sigma_3 - 2\sigma_4 + \Sigma_2, \quad \sigma_3^2 = 2\sigma_2\sigma_4 + \Sigma_3, \quad \sigma_4^2 = \Sigma_4 \quad (13)$$

могут быть выражены через σ_2 :

$$\sigma_1 = \frac{F(\sigma_2)}{2G(\sigma_2)\sigma_2} + \frac{G(\sigma_2)(\sigma_2^3 - \Sigma_2\sigma_2 - \Sigma_3)}{2\sigma_2 F(\sigma_2)}, \quad \sigma_3 = \frac{F(\sigma_2)}{G(\sigma_2)}, \quad \sigma_4 = \frac{F(\sigma_2)^2}{2G(\sigma_2)^2\sigma_2} - \frac{\Sigma_3}{2\sigma_2}, \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned}F(\sigma_2) &= \sqrt{-\sigma_2^5 + 2\Sigma_2\sigma_2^3 - 2\Sigma_3\sigma_2^2 - \Sigma_2^2\sigma_2 - 4\Sigma_4\sigma_2 + 2\Sigma_2\Sigma_3}, \\ G(\sigma_2) &= \sqrt{6\sigma_2^2 + 4\Sigma_1\sigma_2 + 2\Sigma_2}.\end{aligned}\quad (15)$$

Дисперсионный определитель (9) при его последовательном построчном разложении

$$\begin{vmatrix} \lambda_1^6 + \beta_{12}\lambda_1^4 + \beta_{14}\lambda_1^2 + \beta_{16} & \cdots & s_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{41} & \cdots & s_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda_1^6 & \cdots & s_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{41} & \cdots & s_{44} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \beta_{12}\lambda_1^4 & \cdots & s_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{41} & \cdots & s_{44} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \beta_{14}\lambda_1^2 & \cdots & s_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{41} & \cdots & s_{44} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \beta_{16} & \cdots & s_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{41} & \cdots & s_{44} \end{vmatrix}$$

может быть приведен к виду

$$\begin{aligned}W &= (\alpha_1\sigma_4^2 + \alpha_2)W_{124} + \alpha_3W_{126} + \alpha_4\sigma_4W_{135} + \alpha_5W_{146} + (\alpha_6\sigma_4^2 + \alpha_7)W_{234} + \alpha_8W_{236} + \\ &+ (\alpha_9\sigma_4^2 + \alpha_{10})W_{245} + \alpha_{11}W_{247} + \alpha_{12}W_{267} + \alpha_{13}W_{346} + \alpha_{14}W_{456} + \alpha_{15}W_{467} = 0,\end{aligned}\quad (16)$$

где

$$W_{ijk} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \lambda_1^i & \lambda_2^i & \lambda_3^i & \lambda_4^i \\ \lambda_1^j & \lambda_2^j & \lambda_3^j & \lambda_4^j \\ \lambda_1^k & \lambda_2^k & \lambda_3^k & \lambda_4^k \end{vmatrix}; \quad (17)$$

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \beta_{34}\alpha_9, & \alpha_2 &= \beta_{36}\alpha_{11}, & \alpha_3 &= \beta_{36}\alpha_{12}, & \alpha_4 &= -\beta_{36}\alpha_9, & \alpha_5 &= \beta_{36}\alpha_{15}, \\ \alpha_6 &= -\beta_{32}\alpha_9, & \alpha_7 &= -\beta_{34}\alpha_{11}, & \alpha_8 &= -\beta_{34}\alpha_{12}, & \alpha_9 &= -\beta_{14} + \beta_{24} + (\beta_{12} - \beta_{22})\beta_{42}, \\ \alpha_{10} &= \beta_{32}\alpha_{11}, & \alpha_{11} &= \beta_{16}(\beta_{24} - \beta_{22}\beta_{42}) + \beta_{14}(\beta_{22}\beta_{44} - \beta_{26}) + \beta_{12}(\beta_{26}\beta_{42} - \beta_{24}\beta_{44}), \\ \alpha_{12} &= (\beta_{26} - \beta_{16})\beta_{42} + (\beta_{14} - \beta_{24})\beta_{44}, & \alpha_{13} &= \beta_{34}\alpha_{15}, & \alpha_{14} &= -\beta_{32}\alpha_{15}, \\ \alpha_{15} &= -\beta_{16} + \beta_{26} + (\beta_{12} - \beta_{22})\beta_{44}.\end{aligned}\quad (18)$$

В свою очередь определители W_{ijk} являются произведением определителя Вандермонда W_{123} на симметрический многочлен, выраженный через элементарные симметрические многочлены σ_i ($i = \overline{1, 4}$)

$$\begin{aligned}
 W_{124} &= W_{123}\sigma_1, & W_{126} &= W_{123}(\sigma_1^3 - 2\sigma_2\sigma_1 + \sigma_3), & W_{135} &= W_{123}(\sigma_1\sigma_2 - \sigma_3), \\
 W_{146} &= W_{123}(-\sigma_3\sigma_1^2 + \sigma_2^2\sigma_1 + \sigma_4\sigma_1 - \sigma_2\sigma_3), & W_{234} &= W_{123}\sigma_3, \\
 W_{236} &= W_{123}(\sigma_3\sigma_1^2 - \sigma_4\sigma_1 - \sigma_2\sigma_3), & W_{245} &= W_{123}(\sigma_2\sigma_3 - \sigma_4\sigma_1), \\
 W_{247} &= W_{123}(-\sigma_4\sigma_1^3 + \sigma_2\sigma_3\sigma_1^2 - \sigma_3^2\sigma_1 + \sigma_2\sigma_4\sigma_1 - \sigma_2^2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4), \\
 W_{256} &= W_{123}(\sigma_3\sigma_2^2 - \sigma_1\sigma_4\sigma_2 - \sigma_1\sigma_3^2 + \sigma_3\sigma_4), \\
 W_{267} &= W_{123}(\sigma_3\sigma_2^3 - \sigma_1\sigma_4\sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_3^2\sigma_2 + \sigma_3^3 - \sigma_1\sigma_4^2 + 2\sigma_1^2\sigma_3\sigma_4), \\
 W_{346} &= W_{123}(\sigma_1\sigma_3^2 - \sigma_4\sigma_3 - \sigma_1\sigma_2\sigma_4), & W_{456} &= W_{123}(\sigma_3^3 - 2\sigma_2\sigma_4\sigma_3 + \sigma_1\sigma_4^2), \\
 W_{467} &= W_{123}(\sigma_2\sigma_3^3 - \sigma_1\sigma_4\sigma_3^2 + \sigma_4^2\sigma_3 - 2\sigma_2^2\sigma_4\sigma_3 + 2\sigma_1\sigma_2\sigma_4^2)
 \end{aligned} \tag{19}$$

Соотношения (19) с учетом (13) могут быть далее упрощены и приведены к виду

$$\begin{aligned}
 W_{124} &= W_{123}\sigma_1, & W_{126} &= W_{123}(\sigma_3 + \sigma_1\Sigma_1), & W_{135} &= W_{123}(\sigma_1\sigma_2 - \sigma_3), \\
 W_{146} &= W_{123}(\sigma_2\sigma_3 + \Sigma_1\sigma_3 + \sigma_1(\Sigma_2 - \sigma_4)), & W_{234} &= W_{123}\sigma_3, \\
 W_{236} &= W_{123}(\sigma_2\sigma_3 + \Sigma_1\sigma_3 - \sigma_1\sigma_4), & W_{245} &= W_{123}(\sigma_2\sigma_3 - \sigma_4\sigma_1), \\
 W_{247} &= W_{123}(\sigma_3(-\sigma_4 + \sigma_2\Sigma_1 + \Sigma_2) + \sigma_1(\sigma_2\sigma_4 - \Sigma_1\sigma_4 + \Sigma_3)), \\
 W_{256} &= W_{123}(\sigma_3(\Sigma_2 - \sigma_4) + \sigma_1(\Sigma_4 - \sigma_4\Sigma_2)), \\
 W_{267} &= W_{123}(\sigma_2\sigma_3\Sigma_2 + \sigma_3\Sigma_3 + \sigma_1(\Sigma_4 - \sigma_4\Sigma_2)), \\
 W_{346} &= W_{123}(\sigma_1(\sigma_2\sigma_4 + \Sigma_3) - \sigma_3\sigma_4), & W_{456} &= W_{123}(\sigma_3\Sigma_3 + \sigma_1\Sigma_4), \\
 W_{467} &= W_{123}(\sigma_2\sigma_3\Sigma_3 + \sigma_1\sigma_4\Sigma_3 + \sigma_3\Sigma_4).
 \end{aligned} \tag{20}$$

Из соотношений (13) может быть получено уравнение вида $P(\sigma_2) = 0$:

$$P(\sigma_2) = \sigma_2^8 + P_6\sigma_2^6 + P_5\sigma_2^5 + P_4\sigma_2^4 + P_3\sigma_2^3 + P_2\sigma_2^2 + P_1\sigma_2 + P_0 = 0, \tag{21}$$

где

$$\begin{aligned}
 P_6 &= -4\Sigma_2, & P_5 &= -16\Sigma_3, & P_4 &= 6\Sigma_2^2 - 8(\Sigma_1\Sigma_3 + 17\Sigma_4), & P_3 &= 32(\Sigma_2\Sigma_3 - 6\Sigma_1\Sigma_4), \\
 P_2 &= -4(\Sigma_2^3 - 4\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_2 - 16\Sigma_3^2 + (4\Sigma_1^2 + 7\Sigma_2)\Sigma_4), \\
 P_1 &= -16\Sigma_3(\Sigma_2^2 - 4\Sigma_1\Sigma_3) - 64(\Sigma_1\Sigma_2 + \Sigma_3)\Sigma_4, \\
 P_0 &= \Sigma_2^4 - 8(\Sigma_1\Sigma_3 + \Sigma_4)\Sigma_2^2 + 16(\Sigma_4 - \Sigma_1\Sigma_3)^2.
 \end{aligned} \tag{22}$$

Подстановка зависимостей (15) и (20) в дисперсионное уравнение (16) приводит к уравнению $Q(\sigma_2) = 0$:

$$Q(\sigma_2) = \sigma_2^9 + Q_8\sigma_2^8 + Q_7\sigma_2^7 + Q_6\sigma_2^6 + Q_5\sigma_2^5 + Q_4\sigma_2^4 + Q_3\sigma_2^3 + Q_2\sigma_2^2 + Q_1\sigma_2 + Q_0 = 0, \tag{23}$$

где коэффициенты Q_j имеют структуру, подобную структуре P_j , но их выражения являются более громоздкими и не приводятся.

Любое $\tilde{\sigma}$, которое является корнем уравнения $P(\sigma_2) = 0$, также является симметрической комбинацией корней характеристического уравнения (5), и, следовательно, обращает в ноль выражение $P(\sigma_2) = 0$ по его построению. Таким образом, $P(\sigma_2) = 0$ и $Q(\sigma_2) = 0$ имеют общий корень. В итоге, результат от $P(\sigma_2)$ и $Q(\sigma_2)$ по $P(\sigma_2) = 0$ равен нулю и является искомым представлением дисперсионного уравнения в виде многочлена относительно σ_2 , в который не входят корни λ_i . Данное пред-

ставление дисперсионного уравнения позволяет находить сразу все пары $\{\omega, k\}$ для заданного k , без необходимости вычисления и отбора λ_i , и, следовательно, более пригодно для анализа.

РЕЗЮМЕ

Запропонована методика побудови поліноміального рівняння для швидкостей поверхневих електропружних хвиль в ортотропному п'єзокристалічному напівпросторі, яка базується на теорії симетричних многочленів. Одержана форма дисперсійного рівняння є якісно більш ефективною у порівнянні з класичною трансцендентною формою, що записується через корні бітетраедричного характеристичного рівняння Кристоффеля.

SUMMARY

The method of construction of polynomial equation for speeds of surface electroelastic waves in the orthotropic piezocrystal half-space, based on the theory of symmetrical polynomials is proposed. The obtained form of dispersion equation is qualitatively more effective for the numerical analysis in comparison with the classical transcendent form of equation, which includes roots of the bitetrahedric characteristic Christoffel's polynomial.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гринченко В.Т., Мелешко В.В. Гармонические колебания и волны в упругих телах. – К.: Наук. думка, 1981. – 284 с.
2. Партон В.З., Кудрявцев Б.А. Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел. – М.: Наука, 1988. – 472 с.
3. Капцов А.В., Кузнецов С.В. Поверхностные волны в анизотропных горных породах // Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках: Труды VIII науч. школы. – Симферополь: Симфероп. гос. ун-т, 1998. – С. 54-56.
4. Космодамианский А.С., Сторожев В.И., Шпак В.А. Распространение длинных волн в композитах (континуальная теория первого порядка) // В кн. Механика композитов. Динамика и устойчивость материалов. Т. 2. – К.: Наук. думка, 1993. – С. 338-376.
5. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1952. – 448 с.
6. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. – М.: Наука, 1971. – 432 с.

Надійшла до редакції 26.02.2006 р.